

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

***INFLUÊNCIA DE AGENTES AUXILIARES NA ADSORÇÃO DE CORANTES
DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL EM COLUNAS DE LEITO FIXO***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Lucile Cecília Peruzzo

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Florianópolis, 18 de fevereiro de 2003.

***INFLUÊNCIA DE AGENTES AUXILIARES NA ADSORÇÃO DE CORANTES
DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL EM COLUNAS DE LEITO FIXO***

Por

Lucile Cecília Peruzzo

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^ª. Dr^ª. Selene M. A. Guelli U. de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Co-orientador

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Selene M. A. Guelli U. de Souza

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

Prof. Dr. Moacir Kaminski

Florianópolis, 18 de fevereiro de 2003

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do carvão ativado	16
Figura 2– Sistema industrial de adsorção em leito fixo.	17
Figura 3– Representação esquemática de uma isoterma de adsorção.....	18
Figura 4. Isoterma de adsorção com capacidade variável.....	22
Figura 5. Curva de "Breakthrough"	24
Figura 6– Representação esquemática do volume de controle adotado para os balanços na unidade de leito fixo.....	30
Figura 7– Representação esquemática da condição de contorno na entrada do leito.	42
Figura 8– Representação esquemática da condição de contorno na saída do leito.....	44
Figura 9– Estrutura do corante verde básico ou verde malaquita	47
Figura 10. Fluxograma da metodologia experimental.	55
Figura 11. Curva de calibração – Experimento 1.	57
Figura 12. Isotermas de adsorção para pH neutro com ausência de agente químico, $T=25^{\circ}\text{C}$ – Experimento 1.....	58
Figura 13. Isotermas de adsorção para pH neutro com presença de agente químico, $T = 25^{\circ}\text{C}$ – Experimento 2.....	59
Figura 14. Isotermas de adsorção para pH básico sem a presença de agente químico, $T = 25^{\circ}\text{C}$ – Experimento 3.....	60

Figura 15. Isotermas de adsorção para pH básico com presença de agente químico, $T = 25^{\circ}\text{C}$ – Experimento 4.....	61
Figura 16. Isotermas de adsorção pelo modelo de Langmuir em diferentes condições do efluente.	62
Figura 17. Curvas de “Breakthrough” para diferentes diâmetros de coluna. Experimentos 3 e 4.....	66
Figura 18. Curvas de “Breakthrough” para diferentes vazões de alimentação. (a) Tempo de operação do efluente. (b) Volume tratado do efluente.	68
Figura 19. Curvas de “Breakthrough” para diferentes concentrações de corante na alimentação. Experimento 4.....	70
Figura 20. Curvas de “Breakthrough” Experimentos 3 e 4	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Auxiliares químicos utilizados no processo de tingimento.....	9
Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos métodos atuais para a remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil.	11
Tabela 3. Propriedades do adsorvente	48
Tabela 4. Correlações para a determinação da concentração de corante em diferentes condições do efluente.	57
Tabela 5. Parâmetros das isotermas de adsorção para pH neutro com ausência de agente químico – Experimento 1.	58
Tabela 6. Parâmetros das isotermas de adsorção para pH neutro com presença de agente químico (Na_2SO_4) – Experimento 2.	59
Tabela 7. Parâmetros das isotermas de adsorção para pH básico com ausência de agente químico – Experimento 3.	60
Tabela 8. Parâmetros das isotermas de adsorção para pH básico com presença de agente químico (Na_2SO_4) – Experimento 4.	61
Tabela 9. Parâmetros experimentais e numéricos utilizados na simulação para as condições dos Experimentos 3 e 4, com diâmetro de coluna de 0.9 e 0.58 cm.	65
Tabela 10. Parâmetros experimentais e numéricos utilizados na simulação, para condições do Experimento 3, variando a vazão de alimentação.	67

Tabela 11. Parâmetros experimentais e numéricos utilizados na simulação para as condições do Experimento 4, variando a concentração de corante na alimentação.	69
Tabela 12. Parâmetros experimentais e numéricos utilizados na simulação para as condições dos Experimentos 3 e 4, com a presença ou ausência de agente químico.	71

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

A = Área da seção transversal da coluna (L^2)

Abs = Absorbância (adimensional)

a = Área de transferência de massa por unidade de volume de leito (M^2/M^3).

B = Parâmetro da isoterma de BET (L^3/M)

b = Parâmetro da isoterma de Langmuir (L^3/M)

C = Concentração do adsorbato ou espécie química na fase fluida (M/L^3)

C_e = Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida (M/L^3)

C_{sol} = Solubilidade do soluto em água na temperatura do sistema (M/L^3)

D_{AB} = Difusividade mássica da espécie A na espécie B (L^2/t)

d_p = Diâmetro da partícula (L)

D_{za} = Coeficiente de dispersão axial (L^2/t)

F_f = Parâmetro da isoterma de Freundlich ($L^{3N_f} \cdot M/M$)

F_r = Parâmetro da isoterma de Radcke – Prausnitz (M^{-N_r}/L^{-3N_r})

K_h = Parâmetro da isoterma de Henry (L^3/M)

K_r = Parâmetro da isoterma de Radcke – Prausnitz (L^3/M)

K_t = Coeficiente de transferência de massa global para a fase líquida (L/t)

m = Massa (M)

N = Fluxo mássico total da espécie i na fase fluida do leito (M/L^2t)

N_f = Parâmetro da isoterma de Freundlich (adimensional)

N_r = Parâmetro da isoterma de Radcke – Prausnitz (adimensional)

q = Concentração de adsorbato ou espécie química na fase sólida (M/M)

\bar{q}_i = Concentração média da espécie i na fase sólida (M/M)

Q_e, q^* = Concentração de equilíbrio do adsorbato ou espécie química na fase sólida (M/M)

Q_m = Capacidade de Monocamada, isothermas de Langmuir e BET (M/M)

t = Tempo (t)

V = Volume (L^3)

V_z = Velocidade intersticial na direção z (L/t)

x = Concentração adimensional

z = Comprimento do leito (L)

Letra Grega

ρ = Massa de carvão por unidade de volume de leito, M/ L^3 .

θ = Parâmetro temporal que varia entre 0 e 1

ε = Porosidade do leito (adimensional)

ν = Viscosidade (L^2/t)

Índices Inferiores

f = Alimentação da coluna

i = Componente i, adsorbato

L = Líquido

n = Face norte do ponto de localização da propriedade

N = Ponto de localização da propriedade no centro do volume elementar norte

P = Ponto de localização da propriedade no centro do volume elementar P

s = Sólido

s = Face sul do ponto de localização da propriedade (nas equações discretizadas)

S = Ponto de localização da propriedade no centro do volume elementar sul

vc = Volume de controle

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Efluentes têxteis	4
2.1.1 Corantes	4
2.1.2 Produtos químicos auxiliares	6
2.1.3 Recuperação , recirculação e reuso de efluentes têxteis	10
2.2 Adsorção	14
2.2.1 Carvão ativado	15
2.2.2 Adsorção em colunas de leito fixo	16
2.2.3 Isotermas de adsorção	18
2.2.4 Formulação de modelos para a cinética de adsorção	22
2.2.5 Curva de “Breakthrough”	23
2.3 Método numérico	26
2.3.1 Diferenças finitas, volumes finitos e elementos finitos	28
3. MODELAGEM MATEMÁTICA E FORMULAÇÃO NUMÉRICA	29
3.1 Equações governantes	29
3.1.1 Balanços de massa na fase líquida e fase sólida	30
3.1.2 Condições iniciais e de contorno	34
3.2 Discretização das equações do modelo matemático	35
3.2.1 Fase líquida e fase sólida	35
3.2.2 Condições de contorno discretizadas	41

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	46
4.1 Material e métodos	46
4.1.1 Adsorbato	46
4.1.2 Adsorvente.....	47
4.1.3 Reagentes adicionais.....	48
4.1.4 Determinações espectrofotométricas.....	49
4.1.5 Determinações de pH	50
4.1.6 Preparação das soluções	50
4.2 Estudos das isotermas de adsorção	51
4.3 Estudos da coluna de adsorção.....	52
4.4 Parâmetros do modelo matemático	53
4.5 Fluxograma da metodologia experimental.	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Estudo espectrofotométrico do corante verde malaquita.....	56
5.2 Isotermas de adsorção	58
5.3 Curvas de “Breakthrough”	64
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

RESUMO

Adsorção em colunas de leito fixo utilizando carvão ativado é um dos processos usados para remoção de contaminantes de águas residuárias. Neste trabalho é realizado um estudo experimental e numérico de remoção do corante verde malaquita do efluente têxtil, na presença de auxiliares, como sulfato de sódio e hidróxido de sódio, visando o reuso da água. Isotermas de adsorção do corante verde malaquita em solução aquosa utilizando carvão ativado granular foram determinadas experimentalmente por testes em batelada. Os modelos de Langmuir e Radke-Prausnitz apresentaram os melhores resultados para as isotermas de adsorção. Uma série de testes em colunas de leito fixo foram realizados para determinar as curvas de “Breakthrough”, para diferentes valores de diâmetro (0.58 e 0.90 cm), vazão de alimentação (3.2 e 6.0 cm³/min), concentração de alimentação da coluna (50 e 200 mg/L), pH, ausência ou presença de agente químico (Na₂SO₄). As condições experimentais foram simuladas numericamente utilizando um modelo matemático transiente. O Método de Volumes Finitos foi utilizado para a obtenção da solução das equações diferenciais governantes e identificação dos efeitos das variáveis que influenciam o processo. Os resultados obtidos experimentalmente e numericamente foram comparados, apresentando boa concordância.

ABSTRACT

Adsorption in fixed bed columns using activated coal is one of the processes utilized for contaminants removal in residual waters. In this work an experimental and a numerical study is developed to remove the malachite green dye of a textile effluent, in the presence of auxiliary substances, allowing the reuse of the water. Adsorption isotherms of the malachite green dye using activated granular coal were experimentally determined through batch tests. The Langmuir and Radke-Prausnitz models fitted best for the adsorption isotherms. Several tests in fixed bed columns were carried out to get in Breakthrough Curves varying the column diameter (0.58 and 0.90 cm), flow rate (3.2 and 6 cm³/min.), feeding concentration (50 and 200 mg/L), pH, and absence or presence of the chemical agent (Na₂SO₄). The experimental conditions were numerically simulated using a transient mathematical model. The Method of Finite Volumes was utilized to obtain the solution of the governing differential equations and to identify the effects of variables that have influence in the process. The experimental and numerical results were compared, and they showed a good concordance.

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, devido à grande quantidade de água utilizada nos processos de acabamento. Os efluentes provenientes destas indústrias são complexos, contendo uma ampla variedade de corantes e outros produtos tais como dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, entre outros. O efluente líquido final provém de águas de processo, águas de lavagem e águas de resfriamento. As águas de lavagem representam 60% a 70 % do total do consumo de água.

Em geral, os efluentes têxteis são altamente coloridos, com altas demandas químicas e biológicas de oxigênio, alta condutividade e normalmente são alcalinos.

Devido à crescente preocupação com o meio ambiente, vem-se utilizando sistemas de tratamento de águas que visam a remoção dos contaminantes e posterior descarga do efluente ao ambiente; porém, por causa de regulamentações mais rigorosas e vantagens econômicas, a tendência do tratamento da água vem mudando para uma perspectiva de reuso, recuperação e reciclagem do efluente tratado.

Neste trabalho, estudou-se a adsorção do corante Verde malaquita, um corante representativo dos processos de tingimento; na presença de auxiliares. O processo foi estudado sob o ponto de vista experimental e de simulação numérica. Experimentalmente, estudou-se a influência da presença de sulfato de sódio, da concentração de corante na alimentação, da vazão de alimentação e do diâmetro do leito, em colunas de leito fixo em escala laboratorial. Um modelo matemático a partir das equações de conservação da espécie química foi desenvolvido e discretizado pelo Método de Volumes Finitos; com a posterior elaboração de um programa computacional capaz de prever o processo de adsorção em colunas de leito fixo. Futuros estudos de experimentação numérica poderão ser desenvolvidos, a partir deste programa computacional visando o reuso, recuperação e reciclagem de efluentes da indústria têxtil através de processos de adsorção utilizando carvão ativado em colunas de leito fixo.

O presente trabalho está estruturado em capítulos, conforme descrito a seguir:

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica - Uma revisão sobre as principais características de efluentes têxteis, os diferentes métodos de tratamento, a dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo, bem como o método numérico empregado, é apresentada.

Capítulo 3 – Modelagem Matemática e Formulação Numérica – A modelagem matemática que descreve o processo de adsorção em colunas de leito fixo utilizando carvão ativado, e o método de discretização numérica empregado para a obtenção da solução das equações governantes são apresentados nesta seção.

Capítulo 4 –Metodologia Experimental – Apresenta-se a metodologia experimental empregada para a obtenção das isotermas e da curva de “Breakthrough” para a avaliação dos parâmetros relevantes e variáveis necessárias à simulação do processo de adsorção em colunas de leito fixo.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão – São apresentados e discutidos os principais resultados numéricos e experimentais obtidos neste trabalho, de acordo com a metodologia descrita nos Capítulos 3 e 4. Os resultados obtidos experimental e numericamente foram comparados.

Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões – As principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros estão presentes nesta seção.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Efluentes têxteis

2.1.1 Corantes

As indústrias têxteis consomem grandes volumes de água (tipicamente 200 – 400L são necessários para produzir 1 kg de tecido) e produtos químicos durante os processos têxteis a úmido (Robinson et al., 2000).

Os produtos químicos utilizados na indústria têxtil compreendem compostos inorgânicos, polímeros e produtos orgânicos (Mishra and Tripathy, 1993; Banat et al., 1996; Juang et al., 1996).

A presença de concentrações muito baixas de corantes no efluente é extremamente visível e indesejável (Nigam et al., 2000). A maioria dos corantes são resistentes à descolorização, exposição à luz, água e muitos produtos químicos devido a estes possuírem estrutura complexa e origem sintética.

Os corantes têxteis mais utilizados são os corantes ácidos, básicos, dispersos, azos, diazos, baseados em antraquinona e corantes de metais complexos.

Corantes diretos são uma classe de corantes baseados no método de aplicação, o qual é essencialmente por imersão da fibra na solução de corante, sem a necessidade de outros agentes químicos para fixar o corante à fibra. Corantes diretos apresentam alta afinidade (substantividade), embora sua ligação à fibra seja fraca e isto faz usualmente ter baixa fixação à lavagem.

Corantes dispersos são corantes quase totalmente insolúveis em água. Corantes dispersos existem no banho de tingimento como uma suspensão ou uma dispersão de partículas microscópicas, com uma pequena quantidade de corante em solução verdadeira em um dado tempo. Eles são os únicos corantes efetivos em poliéster. Alguns tipos são usados para nylon e acetato. Poliéster é tingido com corantes dispersos em condições de ebulição da solução com agentes químicos denominados carregadores (“carriers”), ou por aquecimento do banho perto de 130 °C, o qual precisa uma pressão elevada (Wilson, 2001).

Corantes reativos, solúveis em água e corantes ácidos são os que apresentam maiores problemas no tratamento do efluente, pois estes tendem a passar através de sistemas de tratamentos convencionais (Willmott et al., 1998). Outros podem ser carcinogênicos, como por exemplo, os corantes derivados do benzeno e outros compostos aromáticos (Baughman and Perenich, 1988).

2.1.2 Produtos químicos auxiliares

No acabamento têxtil são utilizados os mais diversos produtos, com a finalidade de conferir as propriedades necessárias tais como: peso, toque, recuperação da ruga, vinco permanente, impermeabilidade, fungicida, antitraça, antiestática, antiencolhimento, etc.

Nas operações de acabamento têxtil são utilizados diversos produtos químicos que podem ser classificados em: ácidos, bases, sais, oxidantes, redutores, solventes orgânicos e produtos orgânicos diversos.

Os produtos empregados podem ir desde os sais minerais até as resinas sintéticas.

Nos processos de tingimento de fibras têxteis, além dos corantes que visam o tingimento da fibra, encontram-se presentes outras substâncias que permitem que ocorra o fenômeno de adsorção do corante. Um banho de tingimento comum leva uma formulação de compostos químicos tais como: corantes, seqüestrantes, fixadores, retardantes e carregadores (“carriers”), entre outros.

Os seqüestrantes interagem com os íons presentes no meio aquoso, mantendo-os em solução e evitando assim a formação de dureza que leva à precipitação dos corantes por formação de sais orgânicos. Os tipos mais comuns de seqüestrantes são o EDTA e o hexametáfosfato de sódio. Uma concentração típica de uso de sequestrantes é de 0.5 gramas por litro.

Os fixadores são substâncias utilizadas para a criação de uma ponte entre a molécula do corante e a fibra, a fim de evitar a migração do corante do interior da fibra para o meio externo.

Uma substância retardante é um agente químico adicionado ao banho de tingimento para reduzir a taxa na qual o corante se adsorve na fibra; ele é adicionado para evitar uma sobrecoloração de um tecido. Retardantes usualmente estão associados a tingimento com corantes ácidos.

Um carregador (“carrier”) é uma substância química adicionada ao banho de tingimento com o objetivo de alcançar a dispersão de corantes sobre poliésteres num tempo razoável. O carregador pode evaporar da fibra após o tingimento ser alcançado. Eles são prejudiciais ambientalmente já que geralmente são derivados policlorados do bifenilo ou tricloroetileno. Um corante comercial é uma mistura de corante e carregador.

Os ácidos fortes mais utilizados são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. Dentro dos ácidos orgânicos, o mais utilizado é o ácido fórmico e o ácido acético. Estes ácidos são utilizados no tingimento da lã, no tingimento de fibras sintéticas com corantes dispersos, no branqueamento com clorito de sódio, na neutralização de tecidos tratados em meio alcalino, etc.

O tingimento com vários tipos de corantes é feito na presença de um eletrólito. Os mais correntes são o cloreto de sódio (sal comum) e o sulfato de sódio (sal de Glauber).

A maior utilização dos oxidantes é no branqueamento das fibras, para o qual pode-se utilizar o hipoclorito de sódio, o cloreto de sódio ou diversos peróxidos. Na tinturaria utilizam – se ainda outros oxidantes, como o dicromato de potássio, cloreto de ferro (III) e o nitrito de sódio.

Os produtos redutores são menos freqüentes na indústria têxtil do que os oxidantes. Um redutor muito utilizado na tinturaria é o hidrossulfito. Emprega – se normalmente para a redução dos corantes em cuba, bem

como para a eliminação do corante disperso à superfície das fibras sintéticas (operação designada por limpeza redutora). É ainda um agente eficaz para a desmontagem de tintos.

Os solventes orgânicos podem ser empregados como substitutos da água nos processos de acabamento têxtil a úmido, constituindo uma via para a redução de poluição das águas.

O solvente mais utilizado é o percloroetileno, e ele é usado visando principalmente à limpeza do equipamento mecânico da indústria têxtil.

Para facilitar a dissolução de corantes, sobretudo na estamparia, podem ainda empregar-se pequenas quantidades de metanol, etanol, etilenoglicol, etc.

Na preparação dos espessantes de emulsão, utilizam-se solventes orgânicos imiscíveis na água, sobretudo destilados do petróleo (Araújo, 1984).

A maioria dos auxiliares de tingimento utilizados nas indústrias têxteis são formulações à base de tensoativos. São substâncias constituídas por uma parte hidrofílica (polar) e uma parte hidrofóbica (apolar); estas substâncias têm a propriedade de reduzir a tensão superficial dos líquidos.

Conforme são combinados os diferentes tensoativos, obtém-se uma determinada ação e, conseqüentemente, uma diferente aplicação (Freitas, 2002).

A Tabela 1 apresenta os produtos químicos auxiliares usados no tingimento.

Tabela 1. Auxiliares químicos utilizados no processo de tingimento

	Composição	Função
Sais	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Retardante
Ácidos	Acético e sulfúrico	Controle de pH
Bases	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle de pH
Seqüestrantes	EDTA	Seqüestrante
Dispersantes e surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não iônicos	Amaciante, dispersante de corantes
Agentes oxidantes	Peróxido de hidrogênio Nitrito de sódio	Insolubilizante de corantes
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos; solubilizante
Carregadores (“Carriers”)	Bifenilos, dimetil ésteres, ácido tereftálico e ftalamidas	Aumenta a absorção

Fonte: Peres e Abrahão, 1998.

2.1.3 Recuperação , recirculação e reuso de efluentes têxteis

Muitos são os métodos utilizados no tratamento de efluentes têxteis e estes podem ser divididos em 3 categorias: químicos, físicos e biológicos. Os químicos são baseados na reação do corante com alguma substância que o converta em uma substância menos prejudicial ambientalmente. Os físicos procuram a remoção do corante por meio de retenção deste em algum meio adsorvente ou filtrante. Por último, os biológicos utilizam oxidação através de bactérias em condições aeróbias ou anaeróbias.

A Tabela 2 apresenta alguns dos métodos de remoção de corantes utilizados na indústria têxtil.

A redução do volume de efluentes, através de recirculação e recuperação de produtos químicos e subprodutos sem o comprometimento da qualidade do produto acabado, constitui o maior desafio enfrentado pela indústria têxtil (Freitas, 2002).

Durante as últimas décadas, os custos para o tratamento de correntes de águas residuárias tem tido um aumento constante devido às regulamentações mais rigorosas e às vantagens econômicas. As indústrias tendem a investir cada vez mais tempo e dinheiro no reuso, recuperação e reciclagem de efluentes têxteis. Estes fatos desencadearam o desenvolvimento de processos integrados que ajudam a minimizar sistematicamente, sobretudo, a taxa de fluxo de águas residuárias de várias plantas que usam água em suas atividades (Jödicke, 2001).

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos métodos atuais para a remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil.

Método	Vantagens	Desvantagens
Reagente Fentons	Efetiva descolorização de corantes	Geração de lodo
Ozonização	Aplicado no estado gasoso: não há alteração no volume	Tempo de meia – vida curto (20 min.)
Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de produtos
Destruição eletroquímica	Destruição de compostos não perigosos	Alto custo da eletricidade
Carvão Ativado	Boa remoção de uma ampla variedade de corantes	Bem expansivo
Turfa	Bom adsorvente devido à estrutura molecular	Baixas áreas de superfície de adsorção
Lascas de madeira	Boa capacidade de sorção de corantes ácidos	Requerem longos tempos de retenção
Filtração/membrana	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Troca de íons	Regeneração: não perde adsorvente	Não é efetivo para todos os corantes
Irradiação	Oxidação efetiva em escala laboratorial	Requer muito O ₂ dissolvido

Fonte: Jödicke, 2001

Exemplos industriais baseados na reciclagem e recuperação são:

- a) Reuso direto da água de processos não contaminados, por exemplo, água resfriada para uso geral em indústrias;
- b) Processo cascata : água utilizada em processos que requerem alta qualidade para outros processos que requerem qualidade de água inferior, por exemplo, enxágüe final como primeira operação de lavagem;
- c) Tratamento de águas residuárias de uma fonte para reuso em outros processos;
- d) Tratamento “loop” fechado e reciclo de águas residuárias de fontes particulares para reuso direto no processo; estes muitas vezes acompanhados por recuperação de processos químicos, por produtos e energia térmica.

Ciardelli e Ranieri (2000) pesquisaram dois tipos diferentes de tratamento de ozonização e eletrofloculação. O tratamento por meio de ozônio remove bem os corantes (95 – 99%) e as águas tratadas foram reusadas satisfatoriamente. Apesar da demanda química de oxigênio (DQO) de águas tratadas estar na faixa de (75 – 120 mg/L), estas são consideradas usualmente altas para reciclagem, especialmente no tingimento de cores claras.

O tratamento eletroquímico mostrou-se muito eficiente na remoção de corantes (80 – 100%) e DQO (70 – 90%). Além disso, a remoção de íons clorados e sulfatos foi detectada. A remoção de material flocculante (pós – tratamento) deve ser, contudo, aperfeiçoada; além disso, a estabilidade e a relação custo/benefício torna esta técnica viável em escala industrial.

Neamtu et al. (2002) estudaram a fotodegradação de três corantes azo reativos não hidrolisados em solução aquosa. Seis diferentes doses de peróxido foram usadas. Os resultados confirmam que o processo UV/H₂O₂ para pré – tratamento de resíduos têxteis, nas condições de operação ótimas, é adequado.

Os corantes em águas que contém sais do primeiro banho de tingimento podem ser reciclados usando técnicas de adsorção sobre carvão ativado. O alto teor de sal promove a adsorção em carvão ativado desde que o processo de adsorção dependa da concentração. Além disso, o processo de adsorção produz água que não contém corantes mas, contém sais e energia para subseqüentes lavagens.

A água de lavagem livre de sais, mas que contém corantes, pode ser reciclada usando membranas de filtração, com a qual oferece econômica limpeza e benefícios quando comparadas com outras tecnologias de tratamento testadas (Agência de Proteção Ambiental Dinamarquesa ,1998)

Dhale e Mahajani (1999) estudaram o tratamento de águas residuárias com corantes reativos (procion azul turquesa CI25) para reuso e descarte utilizando uma tecnologia híbrida, separação por membrana (nanofiltração) seguida de ação sonora e oxidação úmida . Eles concluíram que a tecnologia híbrida para o tratamento e reuso é promissora. A descoloração atingida foi superior a 99%. A aplicação de ultrassom seguida pela oxidação úmida é mais efetiva em condições próximas à neutralidade quando comparada com as condições básicas.

Arslan et al. (2000) estudaram o tratamento fotocatalítico heterogêneo de dois efluentes de tinturaria sintéticos usando diferentes fotocatalisadores

de dióxido de titânio e condições de reação. Os resultados delinearam claramente a importância da seleção da condição de reação mais favorável e a alta eficiência de remoção atingida dos fotocatalisadores para os casos de tratamento específicos.

Cunha et al. (2000) estudaram a utilização de enzimas na indústria têxtil e concluíram que a tecnologia enzimática permite a produção de produtos finais de melhor qualidade em relação ao aspecto visual, ao toque e às propriedades de resistência, devido à alta especificidade e disponibilidade a um maior número de processos de acabamento. Inclusive a implementação operacional desta tecnologia, na maioria dos casos, pode ser realizada nos equipamentos já existentes na planta.

2.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o adsorbato, e o material onde se faz a remoção é chamado de adsorvente (Kouyoumdjiev, 1992). Existem dois processos de adsorção que podem ser distinguidos de acordo com as forças envolvidas: a adsorção física e adsorção química.

Na adsorção física as moléculas adsorvidas são retidas na superfície do adsorvente por forças fracas de Van der Waals e a formação da multicamada é possível (Calgon Carbon, 2002)

Na adsorção química, uma única camada de moléculas, átomos ou íons é unida, na superfície do adsorvente, por ligações químicas (Kouyoumdjiev, 1992).

O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado na atualidade (Kouyoumdjiev, 1992). Ele é utilizado para adsorção de compostos orgânicos e algumas moléculas inorgânicas de alto peso molecular, principalmente as que contêm iodo e mercúrio.

A capacidade de adsorção de um composto é incrementada com:

- a) Aumento do peso molecular;
- b) Alto número de grupos funcionais, tais como compostos com duplas ligações ou compostos halogênicos;
- c) Aumento da polaridade da molécula.

2.2.1 Carvão ativado

Carvão ativado pode ser produzido de materiais carbonáceos, inclusive carvão (bituminoso, subbituminoso e lignite), turfa, madeira, ou cascas de materiais vegetais (U.S. Army Corps of Engineers, 2001).

O carvão ativado possui uma estrutura de poros bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume de poros (Soares, 1998). Este material é utilizado com frequência em processos de purificação, desodorização, descolorização, desintoxicação e separação.

O carvão ativado possui uma área superficial interna na faixa de 500 – 1500 m²/g e esta grande área faz deste um efetivo adsorvente (Kouyoumdjiev, 1992). A Figura 1 apresenta a estrutura do carvão ativado.

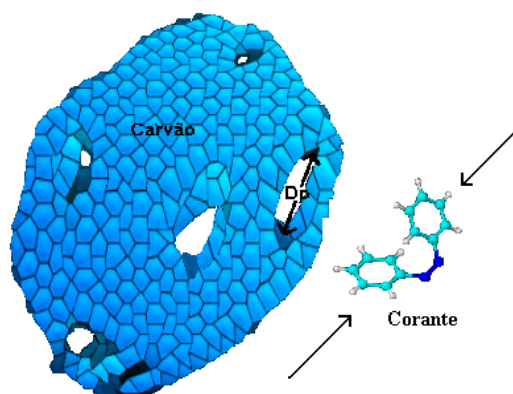


Figura 1 – Estrutura do carvão ativado

A adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas sobre carvão ativado é resultado das propriedades hidrofóbicas do adsorvente e /ou alta afinidade dos compostos orgânicos pelo adsorvente (Chang et al. , 1981).

2.2.2 Adsorção em colunas de leito fixo

O processo de adsorção de componentes de misturas fluidas através de colunas de leito fixo de materiais adsorventes porosos é uma das várias aplicações em Engenharia Química (Kaczmariski et al., 1997). Além de processos industriais, estes incluem processos cromatográficos para propósitos preparativos e analíticos (Ruthven e Ching, 1989).

Várias características da dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo fazem a tarefa de modelagem e simulação particularmente difícil. Estas

incluem não linearidades nas isotermas de equilíbrio de adsorção, efeitos de interferência devido à competição do soluto por sítios adsorventes, resistência à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e fenômeno de dispersão fluidodinâmica (Kaczmarski et al., 1997). A interação destes efeitos produz frentes de concentração com algum grau de inclinação as quais se movem ao longo da coluna durante o processo de adsorção.

Industrialmente, um sistema de adsorção utiliza duas colunas. A primeira trabalha em um ciclo de adsorção e a segunda num ciclo de dessorção, o qual é necessário para a regeneração do adsorvente. A regeneração é o tratamento do adsorvente para remover o soluto adsorvido e poder reutilizar este adsorvente; esta geralmente consiste na passagem de um solvente químico através do leito, porém, se o produto adsorvido tem uma alta volatilidade, pode se utilizar uma regeneração térmica mediante passagem do vapor. A Figura 2 apresenta um sistema típico de adsorção industrial.

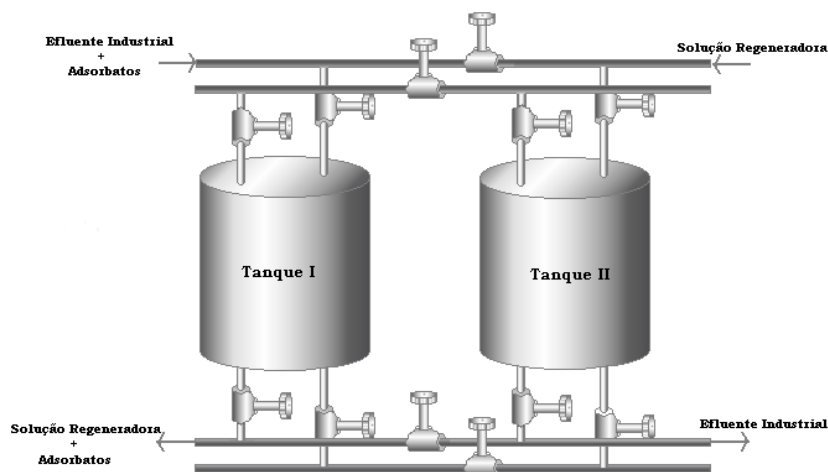


Figura 2– Sistema industrial de adsorção em leito fixo.

2.2.3 Isotermas de adsorção.

As isotermas de adsorção são utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto de equipamento industrial e/ou na determinação das condições de operação em planta. A Figura 3 representa esquematicamente uma possível forma de uma isoterma de adsorção.

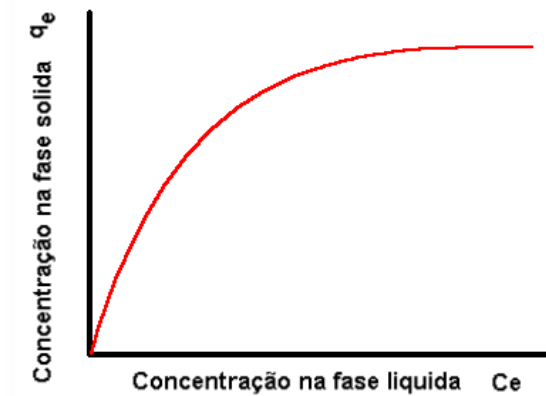


Figura 3– Representação esquemática de uma isoterma de adsorção.

2.2.3.1 Isotherma de Henry

O tipo mais simples de isoterma é o modelo descrito por Henry. Neste, a concentração do soluto é baixa, não há interação das moléculas do adsorbato umas com as outras e não há completa adsorção dos sítios.

A relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida pode ser descrita de forma linear:

$$Q_e = K_h \cdot C_e \quad (1)$$

onde Q_e e C_e são as concentrações de equilíbrio do adsorbato na fase sólida e na fase fluida, respectivamente.

2.2.3.2 Isoterma de Langmuir

É o primeiro modelo de isoterma que assume cobertura da monocamada na superfície do adsorvente. Este contém várias considerações importantes:

- a) Todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente;
- b) Cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula;
- c) A energia de adsorção é igual em todos os sítios;
- d) Quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si.

A relação da concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita segundo:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2)$$

onde:

C_e = concentração de equilíbrio do componente na fase fluida

Q_e = concentração de equilíbrio do componente na fase sólida

b = constante relacionada com o calor de adsorção

Q_m = capacidade da monocamada

2.2.3.3 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich é uma das melhores descrições matemáticas conhecidas do equilíbrio de adsorção. Esta possui a seguinte forma geral:

$$Q_e = F_f \cdot (C_e)^{N_f} \quad (3)$$

onde F_f e N_f são as constantes características do sistema e $N_f > 0$.

2.2.3.4 Isoterma de BET

O modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) estende o conceito de adsorção de monocamada para a adsorção multicamada na superfície do adsorvente, considerando que cada molécula adsorvida na superfície do adsorvente proporciona um segundo sítio para uma segunda camada de moléculas, sucessivamente. A forma mais utilizada da equação de BET pode ser descrita como:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot B \cdot C_e}{(C_e - C_{sol}) \cdot [1 + (B - 1) \cdot C_e / C_{sol}]} \quad (4)$$

onde,

C_{sol} = Solubilidade do componente em água na temperatura do sistema.

Q_m = Capacidade da monocamada

B = Constante característica

2.2.3.5 Isoterma Radke - Prausnitz

Essa isoterma é uma relação empírica com parâmetros que descrevem a fase de equilíbrio sobre uma ampla faixa de concentração.

$$Q_e = \frac{K_r \cdot C_e}{1 + (K_r / F_r) \cdot C_e^{1-N_r}} \quad (5)$$

onde K_r , F_r e N_r são constantes e $N_r < 1$.

Embora a equação seja empírica, ela tem importantes propriedades para que seja aplicável para muitos sistemas de adsorção. Em baixas concentrações, a equação se reduz à forma de Henry. Em altas

concentrações de soluto, torna -se da forma da isoterma de Freundlich e, no caso especial de $N_r = 0$, representa a isoterma de Langmuir.

2.2.3.6 Interpretação de isotermas

Algumas regras básicas e algumas advertências que são práticas na interpretação de uma isoterma são apresentadas a seguir:

- a) Uma curva de isoterma plana indica uma pequena zona de transferência de massa, querendo dizer que o agente adsorvente geralmente adsorve compostos com uma capacidade constante em uma faixa de concentração de equilíbrio.
- b) Uma curva de isoterma inclinada indica ampla zona de transferência de massa, com capacidade de adsorção que aumenta com o aumento de concentração de equilíbrio na fase fluida. A inclinação da isoterma geralmente ocorre para um efluente que contém vários compostos com capacidades variáveis de adsorção. Um ponto de inflexão ocorre quando um composto preferencialmente é adsorvido sobre outro e a dessorção ocorre para que o composto preferencialmente adsorvido possa utilizar sítios previamente ocupados pelo composto menos adsorvido. A Figura 4 ilustra uma isoterma de adsorção com capacidade variável.

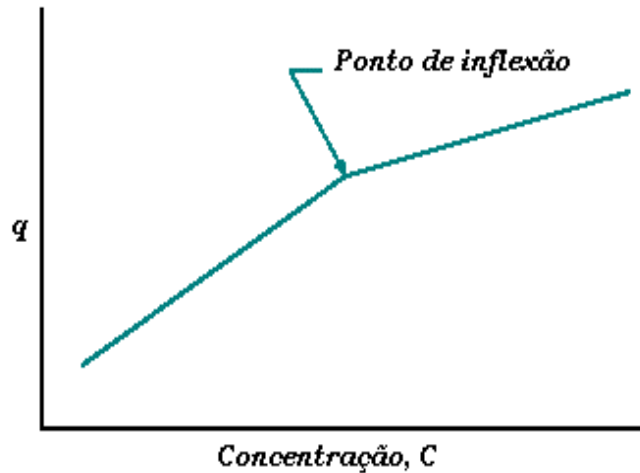


Figura 4. Isotherma de adsorção com capacidade variável.

2.2.4 Formulação de modelos para a cinética de adsorção

A descrição da adsorção sobre um sólido poroso requer um entendimento do comportamento do equilíbrio e do fenômeno de transferência de massa.

Em princípio, a cinética de adsorção pode ser regida por diferentes processos:

- a) Transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula através de uma camada de fluido de contorno que se encontra nos arredores da partícula (transferência de massa externa);
- b) Difusão de moléculas no líquido contido nos poros (difusão de poro);
- c) Difusão de moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície dos poros (difusão de superfície);

Um dos vários processos anteriores pode ser muito mais lento que outros e, neste caso, ele determina a taxa de adsorção. De outra forma, como a adsorção é exotérmica, o calor de adsorção deve ser removido por

transferência de calor e uma diferença de temperatura entre a partícula adsorvente e a fase fluida se apresenta, quando a adsorção acontece. A importância desta diferença de temperatura depende das taxas relativas de transferência de massa e calor. Porém, para a adsorção de sistemas líquidos, pode-se assumir, na maioria dos casos, que a transferência de calor é suficientemente rápida levando a que o gradiente de temperatura ao redor da partícula seja desprezível (Ruthven, 1984).

Uma forma conveniente de descrever o transporte entre partículas é considerar o fenômeno como um processo difusivo, descritos pelas Leis de Fick. Esta é a forma mais amplamente usada e quase todos os modelos citados na literatura são baseados na representação Fickiana. Porém, desde que a verdadeira força motriz do processo difusivo é o gradiente de concentração, o modelo alternativo baseado nas equações de Maxwell – Stefan pode ser utilizado (Kouyoumdjiev, 1992).

2.2.5 Curva de “Breakthrough”

A nível operacional, uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver contaminante, de tal forma que a saída do efluente cumpra-se com uns níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser expresso mediante a denominada curva de “Breakthrough” ou curva de ruptura segundo a Figura 5.

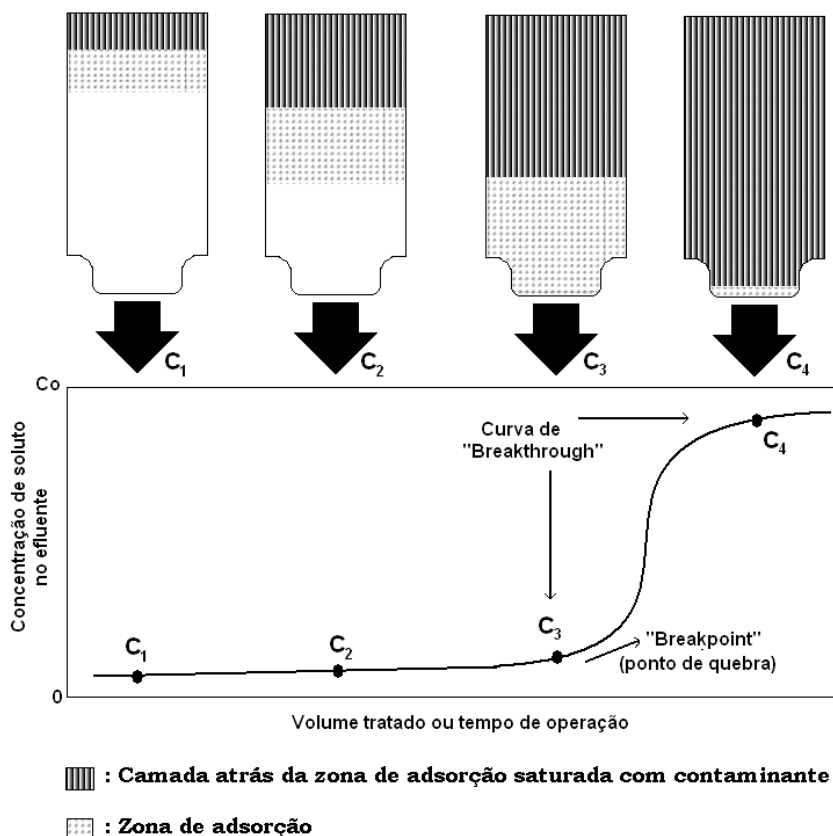


Figura 5. Curva de "Breakthrough"

Em um escoamento descendente vertical, um adsorbato contido numa solução passa através de uma camada de adsorvente inicialmente livre de adsorbato. A camada superior de adsorvente, em contato com o líquido contaminado que ingressa, adsorve o contaminante rápida e efetivamente, e aos poucos o contaminante que fica no líquido é removido quase em sua totalidade pelas camadas de adsorvente da parte baixa do leito. Neste instante de tempo, o efluente na camada de saída é praticamente livre de contaminante (ponto C_1). A parte superior da camada é praticamente saturada e o volume de adsorção tem lugar sobre uma estreita zona denominada zona de adsorção na qual rapidamente muda a concentração.

Conforme o líquido continua o fluxo, o comprimento da zona de adsorção se movimenta no sentido de cima para baixo, similar a uma onda, em uma taxa usualmente menor que a velocidade linear do líquido através do leito. Em algum instante de tempo, a metade do leito é saturada com contaminante, porém a concentração do efluente C_2 na saída é praticamente zero.

Finalmente em C_3 a parte baixa da zona de adsorção tem alcançado o fundo do leito e a concentração de contaminante tem um valor apreciável pela primeira vez. Diz-se que o contaminante tem atingido o “Breakpoint” (ponto de quebra). A concentração de contaminante no líquido efluente agora aumenta rapidamente porque a zona de adsorção passa através do fundo da coluna e em C_4 praticamente atinge o valor inicial C_0 . No ponto C_4 a coluna está praticamente saturada com contaminante. A porção da curva entre C_3 e C_4 é denominada de curva de “Breakthrough”. Pouca adsorção acontece com um fluxo posterior de líquido através da coluna e, para propósitos práticos, atinge-se o equilíbrio.

O tempo no qual a curva de “Breakthrough” aparece e a sua forma são influenciados pelo método de operação do adsorvedor de leito fixo. A curva usualmente tem forma de S, embora ela pode ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada. A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial de contaminante, o comprimento e o diâmetro do adsorvedor tem influência na forma da curva de um sistema em particular.

O “Breakpoint” é muito definido em alguns casos porém em outros não. O tempo para atingir o “Breakpoint” geralmente diminui com uma diminuição do comprimento do leito, um aumento do tamanho de partícula

do adsorvente, um aumento da vazão através da camada e um aumento da concentração inicial de contaminante (Bretschneider e Kurfurst, 1987).

2.3 Método numérico

A modelagem baseada na equação de conservação da espécie química, através das Leis de Fick, conduz a equações diferenciais parciais, o que torna a solução dos modelos mais complexa.

O uso de técnicas numéricas para a solução de complexos problemas da engenharia e da física é, hoje, uma realidade graças ao desenvolvimento de computadores de alta velocidade e de grande capacidade de armazenamento. Em função desta disponibilidade computacional, que cresce exponencialmente, o desenvolvimento de algoritmos para a solução dos mais diversos problemas, tem recebido enorme atenção dos analistas numéricos. A grande aceitação dos modelos numéricos, pela comunidade interessada na solução destes problemas, explica – se pela grande versatilidade e relativa simplicidade de aplicação destas técnicas.

O analista incumbido de obter a solução de um determinado problema tem a sua disposição, fundamentalmente, três ferramentas que podem ser utilizadas: métodos analíticos, métodos numéricos (experimentação numérica) e experimentação em laboratório (Maliska, 1995). O método analítico tem a desvantagem de ser aplicado apenas a problemas cujas hipóteses simplificadoras o desviam demasiadamente do fenômeno físico real.

Além disso, é aplicado, normalmente, a geometrias simples, de condições de contorno simples. Obviamente que as soluções analíticas não são descartadas na totalidade e uma das suas importantes aplicações é exatamente para validar casos limites de modelos numéricos. Uma vantagem significativa é a obtenção da solução de forma fechada, requerendo baixíssimos tempos de computação.

A grande vantagem da experimentação em laboratório é o fato de se tratar com a configuração real. Ela entretanto pode ser de alto custo e muitas vezes não pode ser realizada, por questões de segurança, ou pela dificuldade de reprodução das condições reais.

A experimentação numérica, por sua vez, praticamente não apresenta restrições, podendo resolver problemas com complicadas condições de contorno, definidos em geometrias arbitrárias e apresentando resultados com uma rapidez fantástica. Os dados obtidos devem ser, entretanto, confiáveis. Por isto é importante salientar que não possui validade uma metodologia numérica que não foi criteriosamente testada, via comparações com soluções já existentes ou via experimentação em laboratório (Maliska, 1995).

A obtenção da solução de qualquer problema físico requer habilidade da criação do modelo matemático correspondente. O modelo matemático deve ser tal que possa ser resolvido com tempos de computação não proibitivos e que apresente resultados que representem com a fidelidade desejada o fenômeno físico em questão.

2.3.1 Diferenças finitas, volumes finitos e elementos finitos

Vários são os métodos numéricos encontrados para resolver equações diferenciais parciais; dentre eles os mais utilizados na engenharia são: Método de Colocação Ortogonal, Diferenças Finitas, Elementos Finitos e Volumes Finitos. Cada método possui suas vantagens e desvantagens cabendo ao pesquisador escolher o que melhor poderá representar a solução de seu problema.

Os métodos de Elementos Finitos e Volumes Finitos possuem a função peso como diferencial entre eles. Enquanto no primeiro a função peso é idêntica às funções tentativas, o segundo utiliza uma função peso unitária para o volume de controle e nula para o restante do domínio de integração (Guelli U. Souza, 1992).

No método de Volumes Finitos, as equações discretas são obtidas por balanços de conservação em seus volumes de controle, o que garante os princípios de conservação desde o nível elementar até o nível global; por esta razão o Método de Volumes Finitos foi escolhido para ser utilizado neste trabalho.

A seguir será apresentada a modelagem matemática, com as equações governantes, condições inicial e de contorno, além da discretização utilizando o Método de Volumes Finitos.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA E FORMULAÇÃO NUMÉRICA

3.1 Equações governantes

Os balanços diferenciais de massa para um volume elementar de uma coluna de leito fixo, incluindo a fase fluida e o adsorvente dentro deste volume elementar, são utilizados para o desenvolvimento de um modelo matemático, visando descrever o comportamento dinâmico do sistema (Silva, 2000).

Considera-se um volume de controle, conforme esquematizado na Figura 6, através do qual escoam uma corrente fluida contendo as espécies a serem adsorvidas. Estas espécies transferem-se da fase fluida, que passa através do volume elementar à fase sólida contida neste volume. O volume elementar possui uma seção transversal circular, coincidente com a seção transversal da coluna, e a sua espessura esta dada por um diferencial de altura.

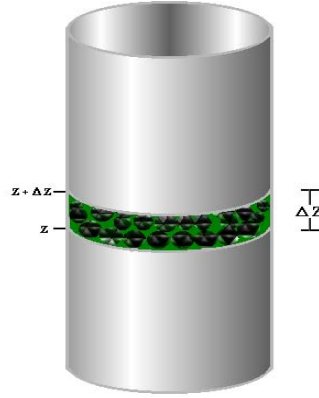


Figura 6. Representação esquemática do volume de controle adotado para os balanços na unidade de leito fixo.

3.1.1 Balanços de massa na fase líquida e fase sólida

O acúmulo da espécie i na fase fluida é:

$$[Acúmulo] = \frac{\partial m_i}{\partial t} = \frac{\partial C_i V_L}{\partial t} = V_L \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (6)$$

Define-se a variável ε (porosidade do leito) como:

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume de espaços vazios}}{\text{Volume total do volume de controle}} \quad (7)$$

Levando-se em consideração que o volume ocupado pela fase fluida é o volume de espaços vazios, tem-se:

$$\varepsilon = \frac{V_L}{V_{VC}} \therefore V_L = \varepsilon V_{VC} \quad (8)$$

Substituindo-se a Equação (8) na Equação (6) tem-se:

$$[Acúmulo] = \frac{\partial m_i}{\partial t} = \varepsilon V_{VC} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (9)$$

A taxa de massa total da espécie i na fase fluida entrando no volume de controle na direção z é:

$$[Taxa de massa que entra] = \varepsilon A N_i|_z \quad (10)$$

A taxa de massa total da espécie i na fase fluida que sai do volume de controle na direção z é:

$$[Taxa\ de\ massa\ que\ sai] = \varepsilon AN_i|_{z+\Delta z} \quad (11)$$

onde A é a área de seção transversal da coluna.

A taxa de massa da espécie i adsorvida, ou seja, transferida da fase fluida para a fase adsorvente, é:

$$\frac{\partial(m_i')}{\partial t} = \frac{\partial(\bar{q}_i V_s)}{\partial t} = V_s \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (12)$$

onde,

\bar{q}_i = Concentração da espécie química i na fase adsorvida

V_s = Volume da fase sólida dentro do volume de controle.

O traço sobre a concentração da espécie i na fase adsorvida indica uma média da concentração da espécie i sobre todo o volume de partículas adsorventes.

O volume de adsorvente no volume de controle é definido como:

$$V_s = (1 - \varepsilon)V_{VC} \quad (13)$$

Substituindo-se a Equação (13) na Equação (12), tem-se:

$$\left[\begin{array}{l} Taxa\ de\ massa \\ transferida\ da\ fase \\ fluida\ para\ a\ fase\ sólida \end{array} \right] = \frac{\partial m_i'}{\partial t} = (1 - \varepsilon)V_{VC} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (14)$$

Utilizando-se as Equações (9), (10), (11) e (14), obtém-se a equação da conservação da espécie química i, para a fase fluida:

$$\varepsilon V_{VC} \frac{\partial C_i}{\partial t} = \varepsilon AN_i|_z - \varepsilon AN_i|_{z+\Delta z} - (1 - \varepsilon)V_{VC} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (15)$$

Dividindo-se a Equação (15) pelo volume de controle V_{vc} , e aplicando-se o limite quando este volume tende a zero, obtém-se a seguinte expressão:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} - \left(\frac{\varepsilon N_i|_{z+\Delta z} - \varepsilon N_i|_z}{\Delta z} \right) - \left(\frac{(1-\varepsilon) \partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) \right]$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial N_i}{\partial z} + (1-\varepsilon) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (16)$$

Dividindo a Equação (16) pela porosidade do leito ε , obtém-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial N_{iz}}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (17)$$

O fluxo mássico total da espécie i na fase fluida do leito, na direção z (N_{iz}), é dado pela soma de uma parcela convectiva e outra difusiva, de modo que:

$$N_{iz} = V_z C_i - D_{za} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (18)$$

onde:

D_{za} = coeficiente de dispersão axial (m^2/s)

V_z = Velocidade intersticial na direção z (m/s)

Utilizando-se a Equação (18), pode-se escrever que:

$$\frac{\partial N_{iz}}{\partial z} = \frac{\partial (V_z C_i)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{za} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right)$$

$$\frac{\partial N_{iz}}{\partial z} = V_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_{za} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (19)$$

Substituindo-se a Equação (19) na equação (17), obtém-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + V_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_{za} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0 \quad (20)$$

A solução da Equação (20) requer informações pertinentes à transferência de massa do componente i da fase fluida para a fase adsorvente (Silva, 2000).

O mecanismo de transferência de massa de compostos orgânicos por adsorventes porosos (Boyd et al., 1947) envolve:

- a) Transporte de espécie química na superfície externa ao adsorvente (difusão no filme);
- b) Transporte do adsorbato nos poros do adsorvente;
- c) Adsorção do adsorbato na superfície interna do adsorvente.

Para representar a taxa de transferência de massa da espécie i da fase fluida para o adsorvente, é utilizada a aproximação da força motriz linear, dada por:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_L \left(q_i^* - \bar{q}_i \right) \quad (21)$$

onde,

q_i^* = Concentração da espécie i na fase sólida em equilíbrio com a concentração da espécie i na fase fluida.

K_L = Coeficiente de transferência de massa global.

É adotada a hipótese de equilíbrio instantâneo entre a concentração da espécie i na superfície do sólido adsorvente e a fase fluida. O coeficiente de transferência de massa global representa a resistência à transferência de massa no sistema, e pode agrupar mais de um efeito de resistência à transferência de massa, tais como aqueles provenientes da transferência de

massa no filme externo, da difusão nos macroporos ou nos microporos (Glueckauf et al., 1947).

A isoterma de equilíbrio de adsorção da espécie i na fase sólida, em equilíbrio com a concentração desta mesma espécie na fase fluida, é representada por uma função do tipo: $q_i^* = f(C_i, C_m, C_n, \dots)$, onde C_i, C_m, C_n , representam as concentrações de outras espécies envolvidas no processo na fase fluida (Silva, 2000).

3.1.2 Condições iniciais e de contorno

As equações diferenciais são submetidas às seguintes condições iniciais:

$$t = 0 \quad C_{i0}(0, z) = 0 \quad (\text{fase fluida}) \quad (22)$$

$$t = 0 \quad \bar{q}_{i0}(0, z) = 0 \quad (\text{fase sólida}) \quad (23)$$

Na solução das equações diferenciais são utilizadas as condições de contorno de Dankwertz:

Para $z = 0 \quad (t > 0)$:

O fluxo mássico total da espécie i imediatamente antes da entrada é igual ao fluxo mássico total da espécie i após a sua entrada no leito; matematicamente:

$$N_{iz} \Big|_{z=0-} = N_{iz} \Big|_{z=0+} \quad (24)$$

$$V_z C_i \Big|_{z=0-} = V_z C_i \Big|_{z=0+} - D_{za} \frac{\partial C_i}{\partial Z} \Big|_{z=0+} \quad (25)$$

Para $z = L \quad (t > 0)$

Na saída do leito, não há mais gradiente de concentração desta espécie; assim:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (26)$$

3.2 Discretização das equações do modelo matemático

3.2.1 Fase líquida e fase sólida

Para a obtenção das equações aproximadas do modelo matemático proposto, utiliza-se o Método de Volumes Finitos. A discretização das equações diferenciais no tempo e no espaço é realizada sobre um volume elementar. Neste trabalho será utilizado o arranjo co-localizado das variáveis na malha computacional. Para a avaliação dos valores destas variáveis e de suas derivadas nas faces do volume de controle, é necessária a utilização de uma função de interpolação (Guelli U. Souza, 1992).

Definem-se as seguintes variáveis:

$$\phi_i = C_i \quad (27)$$

$$\Gamma_z = -D_{za} \quad (28)$$

$$w_i^* = q_i^* \quad (29)$$

$$\bar{w}_i = \bar{q}_i \quad (30)$$

$$K^* = K_L \quad (31)$$

$$\Psi = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad (32)$$

Substituindo as novas variáveis definidas na Equação 20, obtém-se:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \Psi S^\phi + V_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} + \Gamma_z \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} = 0 \quad (33)$$

A integração da Equação (33) sobre o volume centrado em P, no tempo e no espaço, é realizada termo a termo:

$$\underbrace{\int_{\Delta V} \int_{\Delta t} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} dt dV}_I + \underbrace{\int_{\Delta V} \int_{\Delta t} \Psi S^\phi dt dV}_II + \underbrace{\int_{\Delta V} \int_{\Delta t} V_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} dt dV}_III + \underbrace{\int_{\Delta V} \int_{\Delta t} \Gamma_z \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} dt dV}_IV = 0 \quad (34)$$

Termo I

$$\int_{\Delta V} \int_{\Delta t} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} dt dV = \int_{\Delta V} \left[\phi_i \right]_t^{t+\Delta t} dV = \int_{\Delta V} (\phi_i^{t+\Delta t} - \phi_i^t) dV = (\phi_i|_P^{t+\Delta t} - \phi_i|_P^t) \Delta z A$$

Fazendo $n = t$ e $n+1 = t + \Delta t$, tem-se que

$$\int_{\Delta V} \int_{\Delta t} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} dt dV = \left[(\phi_i|_P^{n+1} - \phi_i|_P^n) \right] \Delta z A \quad (35)$$

Termo II

$$\int_{\Delta V} \int_t^{t+\Delta t} \Psi K^* \left(w^* - \bar{w}_i \right) dt dV = \Psi_P K_P^* \left(w_i^* - \bar{w}_i \right) \Big|_P^{n+\theta} \Delta t \Delta z A \quad (36)$$

A variável θ significa que a variável em integração ao longo do intervalo de tempo é avaliada em uma posição intermediária entre o instante t e o instante $t + \Delta t$, originando as formulações implícita, totalmente implícita e explícita.

Termo III

$$\begin{aligned} \int_{\Delta V} \int_t^{t+\Delta t} V_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} dt dV &= \int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} V_z \frac{\partial}{\partial z} (\phi_i) dz dt A = \int_t^{t+\Delta t} V_z \phi_i \Big|_s^n A dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[(V_z \phi_i)_n - (V_z \phi_i)_s \right] A dt \\ &= \left[(V_z \phi_i)_n^{n+\theta} - (V_z \phi_i)_s^{n+\theta} \right] A \Delta t \end{aligned}$$

$$\int_{\Delta V} \int_t^{t+\Delta t} V_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} dt dV = \left[(V_z \phi_i) \Big|_n^{n+\theta} - (V_z \phi_i) \Big|_s^{n+\theta} \right] A \Delta t \quad (37)$$

Termo IV

$$\begin{aligned} \int_{\Delta V} \int_t^{t+\Delta t} \Gamma_z \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} dt dV &= \int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \Gamma_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial}{\partial z} \phi_i \right) dt dz A = \int_t^{t+\Delta t} \Gamma_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \Big|_s^n A dt = \\ &= \int_t^{t+\Delta t} A \left[\Gamma_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \Big|_n^{n+\theta} - \Gamma_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \Big|_s^{n+\theta} \right] dt = \left[\Gamma_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \Big|_n^{n+\theta} - \Gamma_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \Big|_s^{n+\theta} \right] A \Delta t \\ \int_{\Delta V} \int_t^{t+\Delta t} \Gamma_z \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} dt dV &= \left[\Gamma_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \Big|_n^{n+\theta} - \Gamma_z \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \Big|_s^{n+\theta} \right] A \Delta t \end{aligned} \quad (38)$$

A aproximação geral para o gradiente de ϕ na interface utilizada neste trabalho é dada por:

$$\left(\Gamma_z \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_s \cong \beta_s \Gamma_{zs}^\phi \frac{(\phi_P - \phi_S)}{\Delta z} \Big|_{n+\theta} \quad (39)$$

$$\left(\Gamma_z \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_n \cong \beta_n \Gamma_{zn}^\phi \frac{(\phi_N - \phi_P)}{\Delta z} \Big|_{n+\theta} \quad (40)$$

Substituindo-se as Equações (39) e (40) na Equação (38), obtém-se:

$$\int_{\Delta V} \int_t^{t+\Delta t} \Gamma_z \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} dt dV = \left[\beta_n \Gamma_{zn}^\phi (\phi_N - \phi_P) - \beta_s \Gamma_{zs}^\phi (\phi_P - \phi_S) \right] \Big|_{n+\theta} \frac{\Delta t}{\Delta z} A \quad (41)$$

Substituindo as Equações (35), (36), (37) e (41) na equação (34). tem-se:

$$\begin{aligned} &\left[(\phi_i) \Big|_P^{n+1} - (\phi_i) \Big|_P^n \right] \Delta z + \Psi_P K_P^* \left(w_i^* - \bar{w}_i \right) \Big|_P^{n+\theta} \Delta t \Delta z + \left[(V_z \phi_i) \Big|_n^{n+\theta} - (V_z \phi_i) \Big|_s^{n+\theta} \right] \Delta t + \\ &+ \left[\beta_n \Gamma_{zn}^\phi (\phi_N - \phi_P) - \beta_s \Gamma_{zs}^\phi (\phi_P - \phi_S) \right] \Big|_{n+\theta} \frac{\Delta t}{\Delta z} = 0 \end{aligned} \quad (42)$$

Para a fase sólida, tem-se a seguinte equação:

$$\frac{d \bar{q}_i}{dt} = K^* \left(q_i^* - \bar{q}_i \right) \quad (43)$$

Reescrevendo as Equações (29) e (30), tem-se:

$$q_i^* = w_i^* \quad (44)$$

$$\bar{q}_i = \bar{w}_i \quad (45)$$

Pode-se escrever a Equação (43) como

$$\frac{d \bar{w}_i}{dt} = K^* (w_i^* - \bar{w}_i) \quad (46)$$

Integrando-se a Equação (46) no volume centrado em P, no tempo e no espaço, obtém-se:

$$\int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \frac{d \bar{w}_i}{dt} dt dz = \int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} K^* \left(w_i^* - \bar{w}_i \right) dt dz \quad (47)$$

V VI

Termo V

$$\int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \frac{d \bar{w}_i}{dt} dt dz = \int_z^{z+\Delta z} \bar{w}_i \Big|_n^{n+1} dz = \bar{w}_{iP} \Big|_n^{n+1} \int_z^{z+\Delta z} dz$$

$$\int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \frac{d \bar{w}_i}{dt} dt dz = \left(\bar{w}_i \Big|_P^{n+1} - \bar{w}_i \Big|_P^n \right) \Delta z \quad (48)$$

Termo VI

$$\int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} K^* \left(w_i^* - \bar{w}_i \right) dt dz = K_P^* \int_t^{t+\Delta t} \int_z^{z+\Delta z} \left(w_i^* - \bar{w}_i \right) dt dz$$

$$\int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} K^* \left(w_i^* - \bar{w}_i \right) dt dz = K_P^* \left(w_i^* - \bar{w}_i \right) \Big|_P^{n+\theta} \Delta z \Delta t \quad (49)$$

Substituindo-se as Equações (48) e (49) na equação (47), tem-se:

$$\left(\bar{w}_i \Big|_P^{n+1} - \bar{w}_i \Big|_P^n \right) \Delta z = K_P^* \left(w_i^* - \bar{w}_i \right) \Big|_P^{n+\theta} \Delta z \Delta t$$

$$\begin{aligned}\bar{w}_i|_P^{n+1} - \bar{w}_i|_P^n &= K_P^* \left(w_i^* - \bar{w}_i \right)|_P^{n+\theta} \Delta t \\ \bar{w}_i|_P^{n+1} &= K_P^* \left(w_i^*|_P^{n+\theta} - \bar{w}_i|_P^{n+\theta} \right) \Delta t + \bar{w}_i|_P^n\end{aligned}\quad (50)$$

A formulação adotada para este modelo é a formulação explícita, onde $\theta = 0$. Então,

$$\begin{aligned}\bar{w}_i|_P^{n+1} &= \left(K_P^* w_i^*|_P^n - K_P^* \bar{w}_i|_P^n \right) \Delta t + \bar{w}_i|_P^n \\ \bar{w}_i|_P^{n+1} &= K_P^* \Delta t w_i^*|_P^n - \left(K_P^* \Delta t - 1 \right) \bar{w}_i|_P^n\end{aligned}\quad (51)$$

Segundo a Equação (42), tem-se termos avaliados em n e s (interfaces); portanto deve-se aplicar funções de interpolação.

O esquema adotado neste trabalho é o esquema WUDS “Weighted Upstream Differencing Scheme”. Neste esquema, a função de interpolação exata proposta é associada a dois coeficientes, α e β , que dependem do número de Peclet e servem como pesos entre a convecção e a difusão (Raithby, 1976).

Para as faces norte e sul, pode-se escrever que

$$\phi_i|_n = \left(\frac{1}{2} + \alpha_n \right) \phi_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) \phi_N \quad (52)$$

$$\phi_i|_s = \left(\frac{1}{2} + \alpha_s \right) \phi_S + \left(\frac{1}{2} - \alpha_s \right) \phi_P \quad (53)$$

Substituindo-se as Equações (52) e (53) na Equação (42), tem-se:

$$\begin{aligned}\left[\phi_i|_P^{n+1} - \phi_i|_P^n \right] \Delta z + \Psi_P K_P^* \left(w_{iP}^* - \bar{w}_{iP} \right)|_P^n \Delta t \Delta z + V_{zn} \left[\left(\frac{1}{2} + \alpha_n \right) \phi_P^n + \left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) \phi_N^n \right] \Delta t - \\ - V_{zs} \left[\left(\frac{1}{2} + \alpha_s \right) \phi_S^n + \left(\frac{1}{2} - \alpha_s \right) \phi_P^n \right] \Delta t + \left[\beta_n \Gamma_{zn}^\phi (\phi_N - \phi_P) - \beta_s \Gamma_{zs}^\phi (\phi_P - \phi_S) \right]^n \frac{\Delta t}{\Delta z} = 0\end{aligned}\quad (54)$$

dividindo-se a Equação (54) por Δt , obtém-se

$$\begin{aligned} & \left[\phi_i \Big|_P^{n+1} - \phi_i \Big|_P^n \right] \frac{\Delta z}{\Delta t} + \Psi_P K_P^* \left(w_{iP}^* - \bar{w}_{iP} \right) \Delta z + V_{zn} \left[\frac{1}{2} \phi_P + \alpha_n \phi_P + \frac{1}{2} \phi_N - \alpha_n \phi_N \right]^n - \\ & - V_{zs} \left[\frac{1}{2} \phi_S + \alpha_s \phi_S + \frac{1}{2} \phi_P - \alpha_s \phi_P \right]^n + \left[\beta_n \Gamma_{zn}^\phi \phi_N^n - \beta_n \Gamma_{zn}^\phi \phi_P^n - \beta_s \Gamma_{zs}^\phi \phi_P^n + \beta_s \Gamma_{zs}^\phi \phi_S^n \right]^n \frac{1}{\Delta z} = 0 \end{aligned} \quad (55)$$

Escrevendo-se a Equação (55) para um único componente, sendo

$$\phi_i \Big|_P^n = \phi \Big|_P^n \quad (56)$$

tem-se:

$$\begin{aligned} & \left[\phi_P \Big|^{n+1} - \phi_P \Big|^n \right] \frac{\Delta z}{\Delta t} + \Psi_P K_P^* \left(w_P^* - \bar{w}_P \right) \Delta z + V_{zn} \left[\frac{1}{2} \phi_P + \alpha_n \phi_P + \frac{1}{2} \phi_N - \alpha_n \phi_N \right]^n - \\ & - V_{zs} \left[\frac{1}{2} \phi_S + \alpha_s \phi_S + \frac{1}{2} \phi_P - \alpha_s \phi_P \right]^n + \left[\beta_n \Gamma_{zn}^\phi \phi_N^n - \beta_n \Gamma_{zn}^\phi \phi_P^n - \beta_s \Gamma_{zs}^\phi \phi_P^n + \beta_s \Gamma_{zs}^\phi \phi_S^n \right]^n \frac{1}{\Delta z} = 0 \end{aligned} \quad (57)$$

Reescrevendo-se a Equação (57), obtém-se:

$$\begin{aligned} & \phi_P \Big|^{n+1} \frac{\Delta z}{\Delta t} - \phi_P \Big|^n \frac{\Delta z}{\Delta t} + \Psi_P K_P^* \left(w_P^* - \bar{w}_P \right) \Delta z + V_z (\alpha_n + \alpha_s) \phi_P \Big|^n + V_z \left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) \phi_N \Big|^n - \\ & - V_z \left(\frac{1}{2} + \alpha_s \right) \phi_S \Big|^n - (\beta_n \Gamma_{zn}^\phi + \beta_s \Gamma_{zs}^\phi) \frac{1}{\Delta z} \phi_P \Big|^n + (\beta_s \Gamma_{zs}^\phi) \frac{1}{\Delta z} \phi_S \Big|^n + (\beta_n \Gamma_{zn}^\phi) \frac{1}{\Delta z} \phi_N \Big|^n = 0 \end{aligned} \quad (58)$$

A Equação (58) pode ser reescrita como:

$$\phi_P^{n+1} = -\Psi_P K_P^* \left(w_P^* - \bar{w}_P \right) \Delta t + A_P \phi_P \Big|^n + A_n \phi_N \Big|^n + A_s \phi_S \Big|^n \quad (59)$$

onde,

$$A_P = 1 - V_z (\alpha_n + \alpha_s) \frac{\Delta t}{\Delta z} + (\beta_n \Gamma_{zn}^\phi + \beta_s \Gamma_{zs}^\phi) \frac{\Delta t}{\Delta z^2}$$

$$A_n = -V_z \left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) \frac{\Delta t}{\Delta z} - (\beta_n \Gamma_{zn}^\phi) \frac{\Delta t}{\Delta z^2}$$

$$A_s = V_z \left(\frac{1}{2} + \alpha_s \right) \frac{\Delta t}{\Delta z} - \left(\beta_s \Gamma_{zs}^\phi \right) \frac{\Delta t}{\Delta z^2}$$

Para o sólido:

$$\bar{w}_p \Big|^{n+1} = K_p^* \Delta t \ w_p^* \Big|^n - \left(K_p^* \Delta t - 1 \right) \bar{w}_p \Big|^n \quad (60)$$

3.2.2 Condições de contorno discretizadas

A aplicação das condições de contorno de um determinado problema é a parte mais importante da modelagem numérica. Saber escolher corretamente as condições de contorno, de tal forma que não destruam a qualidade da solução desejada, faz parte da experiência em resolver problemas de engenharia, uma vez que são as condições de contorno que carregam o avanço da solução no processo iterativo (Maliska, 1995).

No caso em estudo, a aplicação das condições de contorno é feita através do uso de pontos fictícios, o qual facilita a aplicação das condições de contorno e estabelece uma única equação para representar todos os pontos do domínio.

Condição de contorno na entrada (Figura 7):

Para $z = 0$ $t > 0$

$$V_z C_i \Big|_{z=0-} = V_z C_i \Big|_{z=0+} + \left(-D_{za} \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=0+} \right) \quad (61)$$

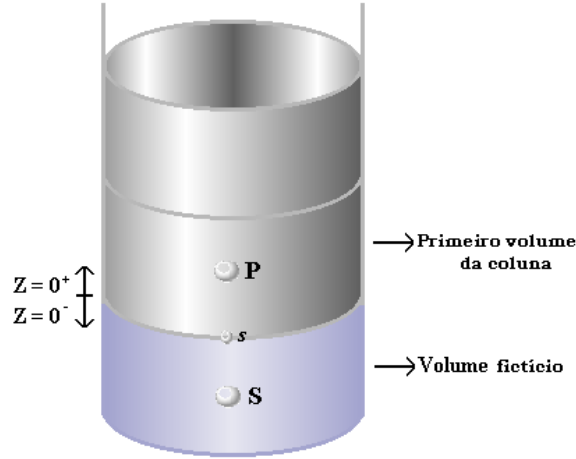


Figura 7– Representação esquemática da condição de contorno na entrada do leito.

Em $z = 0^-$, a concentração $C_i|_{z=0^-}$ é a concentração de entrada na coluna C_{i0} .

Para se aplicar esta condição de contorno, deve-se conhecer a concentração no ponto S do volume fictício na entrada.

A concentração na interface s pode ser dada por uma função de interpolação.

$$C_i|_s = \left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right)C_i|_S + \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right)C_i|_P \quad (62)$$

O gradiente da concentração na interface $z = 0^+$ também pode ser avaliado por uma função de interpolação:

$$-D_{za} \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{-D_{za} \beta_s (C_i|_P - C_i|_S)}{\Delta z} \quad (63)$$

Portanto, a Equação (61) pode ser expressa como:

$$V_z C_{i0} = V_z \left[\left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right)C_i|_s + \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right)C_i|_P \right] - \left[\frac{D_{za} \beta_s (C_i|_P - C_i|_S)}{\Delta z} \right] \quad (64)$$

onde,

$$C_i|_S = C_S, \quad C_i|_P = C_P \quad (65)$$

Substituindo-se a Equação (65) na Equação (64), e dividindo por V_z , obtém-se

$$C_{i0} = \left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right)C_S + \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right)C_P - \frac{D_{za}\beta_s}{V_z} \left(\frac{C_P - C_S}{\Delta z}\right) \quad (66)$$

Ou ainda,

$$C_S|^{n+1} = \frac{C_{i0} + \left[\frac{D_{za}\beta_s}{V_z\Delta z} - \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right)\right]C_P|^{n+1}}{\frac{D_{za}\beta_s}{V_z\Delta z} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right)} \quad (67)$$

Definindo as variáveis:

$$C_S|^{n+1} = \phi_S|^{n+1} \quad D_{za} = \Gamma_z^\phi \quad C_P|^{n+1} = \phi_P|^{n+1}$$

Pode-se escrever que

$$\phi_S|^{n+1} = \frac{C_{i0} + \left[\frac{\Gamma_z^\phi\beta_s}{V_z\Delta z} - \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right)\right]\phi_P|^{n+1}}{\frac{\Gamma_z^\phi\beta_s}{V_z\Delta z} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right)} \quad (68)$$

Condição de contorno na saída (Figura 8):

Para $z = L$ $t > 0$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z}\bigg|_{z=L} = 0 \quad C_N = C_P \quad (69)$$

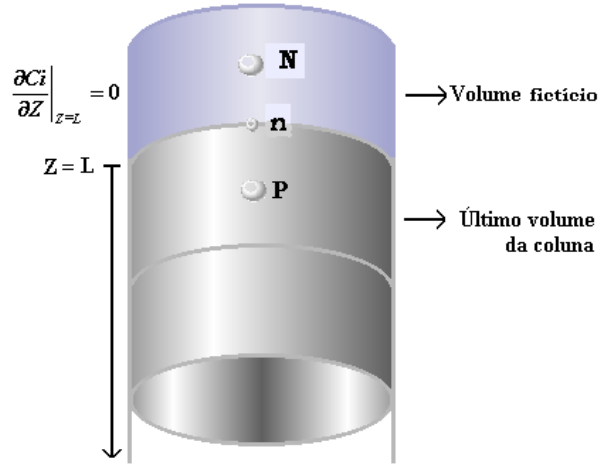


Figura 8– Representação esquemática da condição de contorno na saída do leito.

Portanto o valor da variável no ponto N do volume fictício é igual ao valor da variável no último volume real da coluna.

Assim, as equações que envolvem o modelo discretizado ficam como:

Fase líquida:

$$\phi_p^{n+1} = -\Psi_p K_p \left(w_p^* - \bar{w}_p \right) \Delta t + A_p \phi_p \Big|_n + A_n \phi_n \Big|_n + A_s \phi_s \Big|_n \quad (70)$$

onde,

$$A_p = 1 - V_z (\alpha_n + \alpha_s) \frac{\Delta t}{\Delta z} + (\beta_n \Gamma_{zn}^\phi + \beta_s \Gamma_{zs}^\phi) \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (71)$$

$$A_n = -V_z \left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) \frac{\Delta t}{\Delta z} - (\beta_n \Gamma_{zn}^\phi) \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (72)$$

$$A_s = V_z \left(\frac{1}{2} + \alpha_s \right) \frac{\Delta t}{\Delta z} - (\beta_s \Gamma_{zs}^\phi) \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (73)$$

Fase sólida:

$$\bar{w}_p \Big|^{n+1} = K_p^* \Delta t \ w_p^* \Big|_n - (K_p^* \Delta t - 1) \bar{w}_p \Big|_n \quad (74)$$

As condições de contorno são dadas pelas Equações (68) e (69).

Estas equações serão resolvidas utilizando-se o Método de Gauss-Seidel (Maliska, 1995), obtendo-se, desta forma, o perfil de concentração da espécie química de interesse no interior da coluna, com o decorrer do tempo.

A seguir será descrito o procedimento experimental adotado no presente trabalho, destacando-se material e métodos empregados para determinação da isoterma e estudos da transferência de massa nas colunas de leito fixo.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Material e métodos

4.1.1 Adsorbato

O adsorbato utilizado neste estudo é o corante verde malaquita (C.I. N° 42000), cedido gentilmente pela empresa têxtil FioBrás, localizada em Indaial no estado de Santa Catarina. O corante foi fornecido como solução líquida a 50% em peso. O verde malaquita se apresenta em estado sólido em forma cristalina e, além de a sua utilização na área têxtil, ele apresenta ampla aplicação na área veterinária como fungicida e bactericida para piscicultura.

A estrutura do corante usado é apresentada na Figura 9, e cabe salientar que o termo verde malaquita se aplica tanto ao sal em forma de oxalato (como ilustra a Figura 9) ou em forma de cloreto.

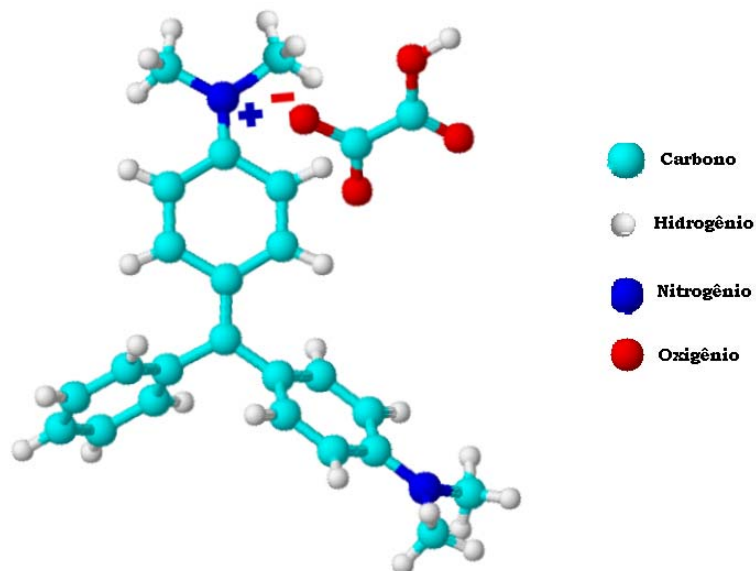


Figura 9. Estrutura do corante verde básico ou verde malaquita

O corante verde malaquita possui alta solubilidade em água e álcoois metílico, etílico e amílico. Em soluções aquosas apresenta uma coloração verde azulada com uma absorção máxima de radiação electromagnética em 616,9 nm. Em pH extremo muda de cor, sendo amarelo abaixo de pH 2, verde em pH 2, verde azulada em pH 11,6 e incolor em pH 14.

4.1.2 Adsorvente.

O adsorvente utilizado neste estudo foi o carvão ativado granulado tipo Filtron –A 8 x 30, cedido gentilmente pela Fábrica Brasileira de Catalisadores LTDA (FBC), localizada em Contenda no estado do Paraná.

As propriedades físicas do adsorvente são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades do adsorvente

Características	
Teor de Umidade	9,6%
Densidade Aparente	0,48 g/cm ³
PH	8,0
Índice de Iodo	945 mg I ₂ /g
Área Interna	1012 m ² /g
Índice de Abrasão	85%
Índice de Dureza	96%
Granulometria	8x30 mesh
Retido na malha 8 mesh	0,0 %
Menor que malha de 30 mesh	0,87%

Fonte: FBC, 2002

4.1.3 Reagentes adicionais

Sulfato de sódio e hidróxido de sódio e são utilizados visando simular as reais condições de efluentes de banhos de tingimento. Este trabalho tem o propósito de analisar a influência destes compostos químicos no fenômeno de adsorção. Os reagentes mencionados acima são grau analítico.

4.1.4 Determinações espectrofotométricas

Neste estudo, a espectrofotometria de absorção foi utilizada para a determinação quantitativa da concentração do adsorbato. O espectrofotômetro Shimadzu modelo UV mini 1240 do LABMASSA – Laboratorio de Transferência de Massa do EQA – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos- foi usado para a determinação da concentração do corante tanto nos experimentos em batelada que visaram a determinação das isothermas de equilíbrio como nos experimentos contínuos nas colunas. As medidas são realizadas em células de quartzo.

O fundamento da técnica espectrofotométrica é a absorção de radiação eletromagnética na região do visível por parte dos compostos coloridos de interesse; para este fim, utiliza-se radiação com comprimentos de onda na faixa de 350 a 1000 nm.

O primeiro passo é a determinação do comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação; isto é feito mediante uma varredura ao longo da faixa espectral de interesse.

O valor experimental de 617 nm foi encontrado como o máximo valor de absorção, o qual concorda com o valor reportado na literatura de 616,9 nm.

Uma vez determinado o comprimento de onda ideal para a quantificação, a variável absorbância (Abs) relaciona-se com a concentração de corante de forma linear segundo a lei de Beer em determinadas faixas de concentração.

Como a absorção de radiação no comprimento de onda escolhido para a análise quantitativa pode ser afetada pela presença de outros compostos na

solução, curvas de calibração para cada conjunto de condições experimentais são obtidas, com o propósito de minimizar os efeitos das interações entre as diferentes moléculas presentes no efluente, que possam reportar valores falsos em caso de utilizar uma única curva de calibração para as diferentes condições experimentais.

4.1.5 Determinações de pH

O pH-metro Quimis modelo 400 M2 é utilizado para a determinação e o ajuste do pH das diferentes condições dos efluentes estudados. Durante a preparação das soluções que contém o corante nas concentrações desejadas, um ajuste pela adição de ácido e base é feito para obter os valores de pH desejados. Na faixa ácida, o valor de pH de trabalho é de 4.2 e, na faixa básica, de 10.5. Os experimentos com pH neutro são realizados na faixa de 6.5 a 7.2, na escala de pH.

4.1.6 Preparação das soluções

A solução aquosa padrão de verde malaquita foi preparada para ser usada neste estudo a partir da pesagem de uma quantidade específica da solução de corante.

A partir da solução padrão, todas as soluções destinadas para o uso na determinação das isotermas de adsorção e das curvas de “Breakthrough” nas colunas de adsorção foram preparadas por cuidadosa diluição da solução padrão, levando em conta o ajuste do pH nos níveis desejados.

4.2 Estudos das isotermas de adsorção

Estudos de adsorção do corante são realizados utilizando-se a técnica em batelada, para obter os dados de equilíbrio entre a fase fluida e a fase estacionária.

Os estudos são realizados com variação do pH e a presença ou ausência de agente químico, visando obter a influência destas variáveis no equilíbrio de adsorção.

Para o estudo das isotermas, uma série de erlenmeyers de 250 mL são empregados. A cada erlenmeyer adiciona-se um volume de corante segundo a concentração desejada e ajusta-se o volume a 100 mL de solução, com ou sem a adição do agente químico e mantendo o pH desejado, conforme as análises a realizar.

Uma quantidade conhecida de adsorvente (0.1 g) foi adicionada em cada erlenmeyer, e o conjunto de amostras colocadas sobre um agitador mecânico para favorecer a mistura da solução. Testes prévios determinaram que o tempo para atingir o equilíbrio é aproximadamente de 24 horas.

Após o equilíbrio ser atingido, o sobrenadante da solução é filtrado e a quantidade de corante que permanece na solução é determinada por espectrofotometria de acordo com o item 4.1.4. A diferença da massa de corante inicial e a massa que remanesce na solução fornece a quantidade adsorvida no carvão ativado.

A partir dos dados obtidos, realiza-se o ajuste dos dados experimentais conforme os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Radke

Prausnitz. Os parâmetros obtidos serão utilizados no modelo matemático desenvolvido.

4.3 Estudos da coluna de adsorção

Os experimentos de adsorção de corante em colunas de leito fixo foram realizados em colunas de vidro em nível laboratorial, acopladas a um sistema de alimentação através de uma bomba peristáltica marca Gilson modelo Miniplus 3 e um sistema de amostragem. As colunas de vidro são de 26 cm de comprimento, com diâmetros de 0.9 e 0.58 cm. Solução líquida contendo o adsorbato foi percolada de baixo para cima mediante vazões de 3.2 e 6.0 cm/min. Amostras são retiradas em intervalos que variam de 1 minuto até 30 minutos, segundo a taxa da variação da concentração com o tempo, a qual é avaliada segundo o item 4.1.4. Os experimentos são realizados até que a coluna atinja uma saturação de 90% da concentração de alimentação.

A partir dos dados coletados, obtêm-se as curvas de “Breakthrough” experimentais as quais serão confrontadas posteriormente com os resultados numéricos obtidos através da solução do modelo matemático.

4.4 Parâmetros do modelo matemático

O modelo matemático desenvolvido faz uso de parâmetros tais como o coeficiente global de transferência de massa , o coeficiente de dispersão axial, os parâmetros das isotermas de Langmuir ou Freundlich, a geometria da coluna, a vazão de alimentação entre outros. Alguns destes parâmetros são de fácil determinação como os geométricos ou os de alimentação; porém, o coeficiente global de transferência de massa e o coeficiente de dispersão axial podem ser de difícil avaliação.

Chern et al. (2002) desenvolveram uma correlação baseada nos parâmetros do modelo da isoterma de Freundlich, que faz uso dos dados experimentais, para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa multiplicado pela área de transferência de massa por unidade de volume de leito ($K_L \cdot a$), dada pela expressão:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{x=0,5} = \frac{\varepsilon \cdot K_L \cdot a}{\rho F_f C_F^{N_f-1}} (x - x^{N_f-1}) \quad (75)$$

onde

K_L = Coeficiente de transferência de massa global para a fase líquida,

m/h.

C_F = Concentração de alimentação na fase fluida

F_f = Parâmetro do modelo de Freundlich

ρ = Massa de carvão por unidade de volume de leito

N_f = Parâmetro da isoterma de Freundlich, adimensional

x = Concentração adimensional de alimentação

a = Área de transferência de massa por unidade de volume de leito

ε = Porosidade do leito

O coeficiente de dispersão axial em colunas de leito fixo pode ser calculado pela equação de Rittmann (1982), segundo a expressão:

$$D_{za} = 0,67 * D_{AB} + 0,65 * d_p * \nu * \left[1 + 6,7 * \left(\frac{D_{AB}}{d_p * \nu} \right)^{0,5} \right] \quad (76)$$

onde

D_{za} = Dispersão axial.

D_{AB} = Difusividade mássica do componente A no componente B.

d_p = Diâmetro da partícula.

ν = Viscosidade

4.5 Fluxograma da metodologia experimental.

O fluxograma ilustrado na Figura 10 apresenta o resumo da seqüência operacional utilizada na realização deste trabalho, a qual está composta por uma parcela experimental e uma parcela numérica; a primeira inclui a obtenção de parâmetros a partir de dados experimentais e a obtenção dos dados de validação do modelo; a segunda etapa envolve o desenvolvimento do modelo matemático de adsorção em colunas de leito fixo e sua solução numérica.

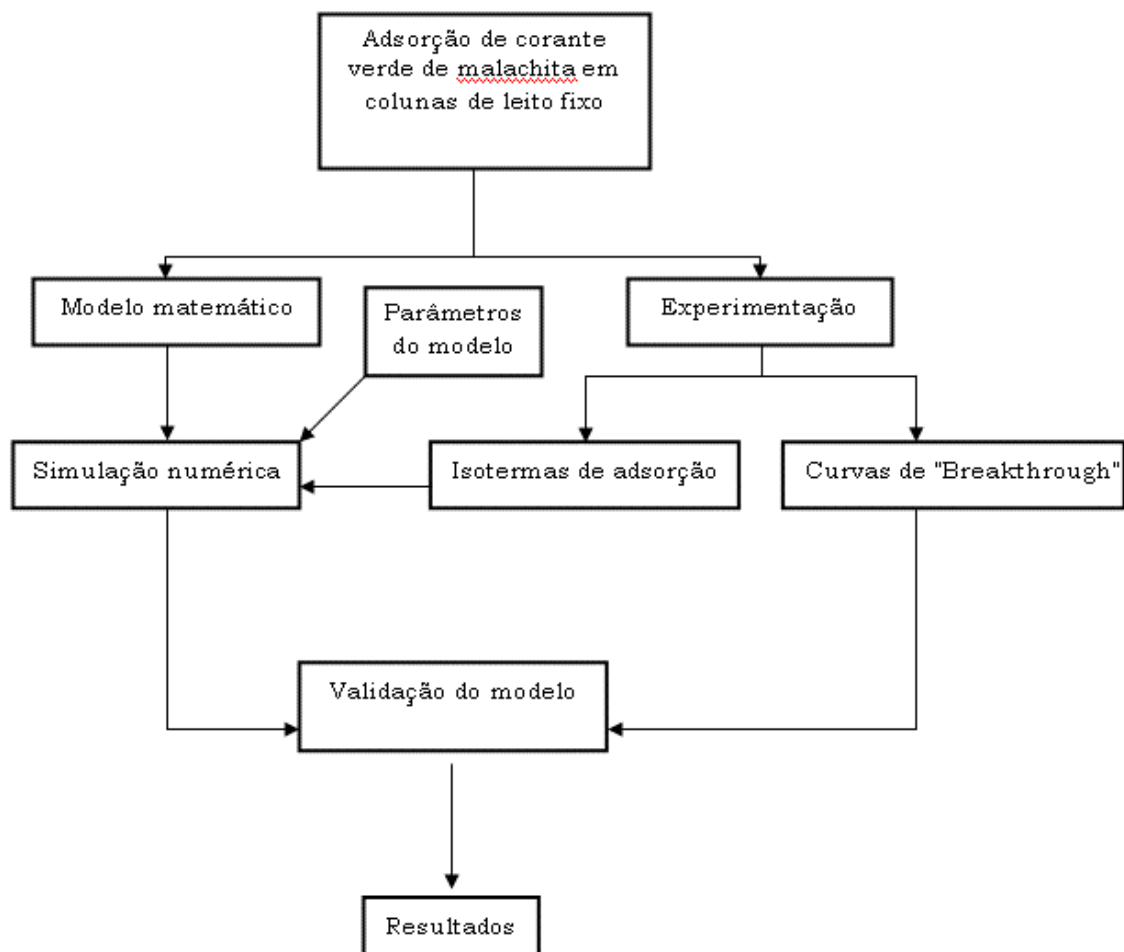


Figura 10. Fluxograma da metodologia experimental.

A seguir serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no presente trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo espectrofotométrico do corante verde malaquita.

O ponto de partida para a análise da concentração de corante verde malaquita em soluções aquosas envolve a determinação do espectro de absorção. O valor do comprimento de onda no qual a absorção é máxima corresponde a $\lambda=617$ nm.

Para a determinação quantitativa da concentração de corante em diferentes condições do efluente, foram obtidas as curvas de calibração que relacionam a concentração com a absorbância em faixas lineares da Lei de Beer. Foram estudadas 4 diferentes condições experimentais:

- a) Experimento 1 – pH neutro, sem agente químico;
- b) Experimento 2 – pH neutro, com a presença de agente químico (5% Na_2SO_4);
- c) Experimento 3 – pH básico, sem a presença de agente químico;
- d) Experimento 4 – pH básico, com a presença de agente químico (5% Na_2SO_4);

A Tabela 4 apresenta as correlações obtidas para as diferentes condições experimentais, onde Abs é a absorvância e C é a concentração em g/mol/L. A Figura 11 apresenta a curva de calibração obtida para o Experimento 1.

Tabela 4. Correlações para a determinação da concentração de corante em diferentes condições do efluente.

Experimento	Condição Experimental		Curvas de Calibração
	pH	Agente Químico (Na ₂ SO ₄)	
1	Neutro	Ausência	Abs = 59154*C
2	Neutro	Presença	Abs = 55993*C
3	Básico	Ausência	Abs = 52229*C
4	Básico	Presença	Abs = 42014*C

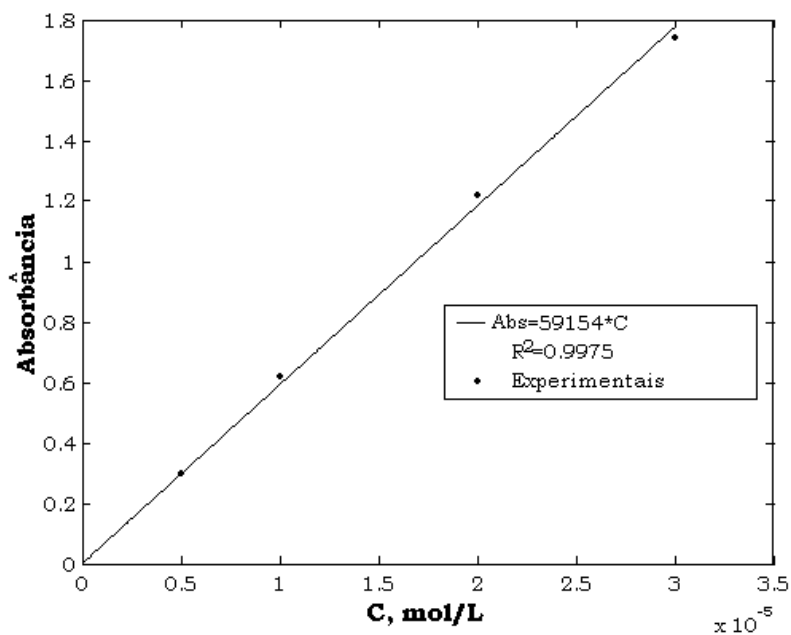


Figura 11. Curva de calibração – Experimento 1 - Condições: pH neutro, ausência de agente químico.

5.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do corante utilizando carvão ativado granular foram obtidas para as diferentes condições do efluente. Os dados foram ajustados com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Radke-Prausnitz. Os parâmetros das isotermas obtidos nos 4 experimentos são apresentados nas Tabelas 5, 6, 7 e 8, e nas Figuras 12, 13, 14, 15, respectivamente.

Tabela 5. Parâmetros das isotermas de adsorção para pH neutro com ausência de agente químico – Experimento 1.

Tipo de isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3
Langmuir	$Q_m = 38.0745$	$b = 0.771$	-----
Freundlich	$F_f = 17.5741$	$N_f = 4.5207$	-----
Radke-Prausnitz	$K_r = 36.9244$	$Fr = 30.9666$	$Nr = 0.0618$

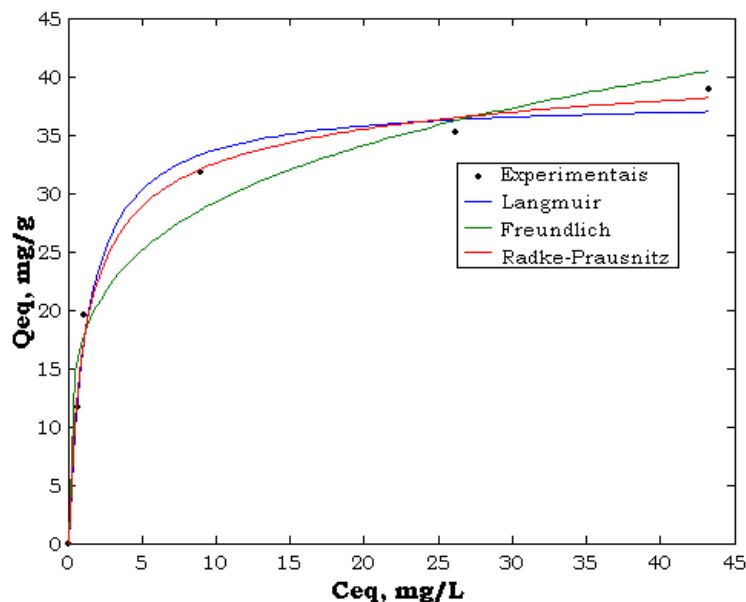


Figura 12. Isotermas de adsorção para pH neutro com ausência de agente químico, $T=25^{\circ}\text{C}$ – Experimento 1.

Tabela 6. Parâmetros das isotermas de adsorção para pH neutro com presença de agente químico (Na_2SO_4) – Experimento 2.

Tipo de isoterma	Parâmetro1	Parâmetro2	Parâmetro3
Langmuir	$Q_m = 60.0921$	$b = 0.1229$	-----
Freundlinch	$F_f = 14.2158$	$N_f = 2.9709$	-----
Radke-Prausnitz	$K_r = 7.5089$	$Fr = 58.3745$	$Nr = 0.0071$

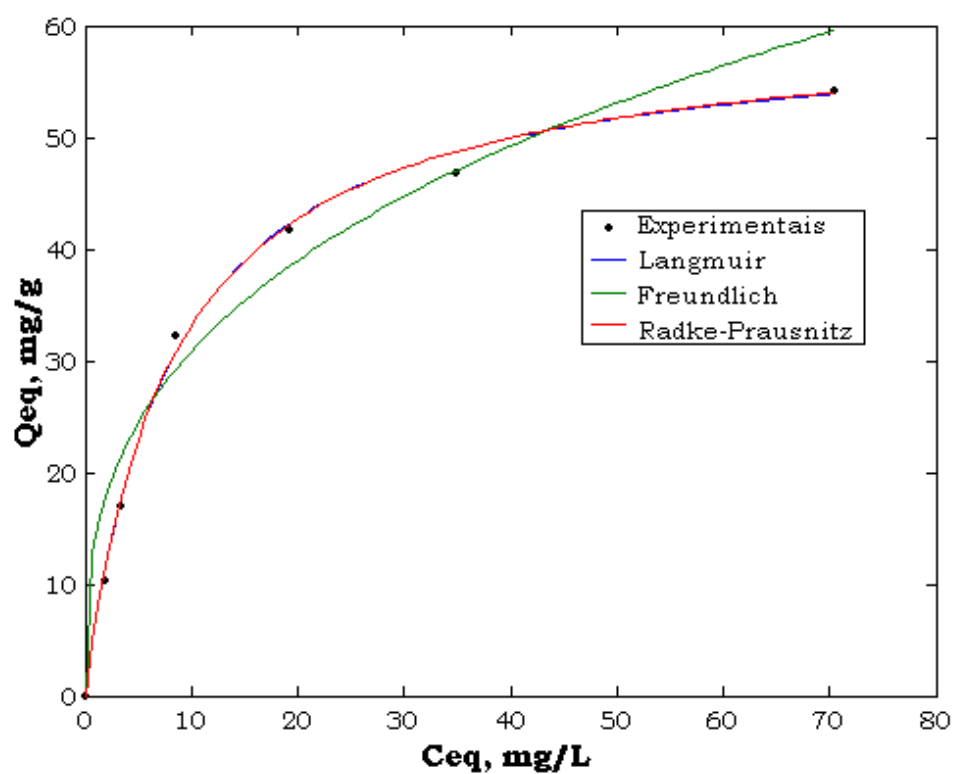


Figura 13. Isotermas de adsorção para pH neutro com presença de agente químico, T = 25°C – Experimento 2.

Tabela 7. Parâmetros das isotermas de adsorção para pH básico com ausência de agente químico – Experimento 3.

Tipo de isoterma	Parâmetro1	Parâmetro2	Parâmetro3
Langmuir	$Q_m = 61.4403$	$b = 0.3280$	-----
Freundlinch	$F_f = 22.1493$	$N_f = 3.9939$	-----
Radke-Prausnitz	$K_r = 15.8710$	$Fr = 94.8996$	$Nr = -0.1122$

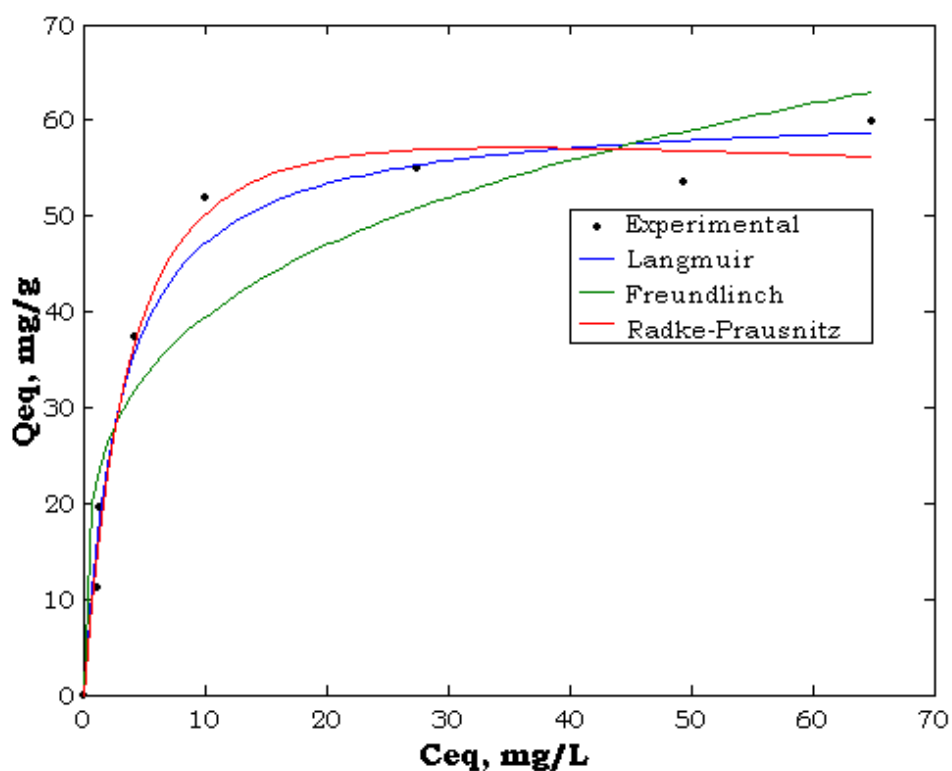


Figura 14. Isotermas de adsorção para pH básico sem a presença de agente químico, $T = 25^{\circ}\text{C}$ – Experimento 3.

Tabela 8. Parâmetros das isotermas de adsorção para pH básico com presença de agente químico (Na_2SO_4) – Experimento 4.

Tipo de isoterma	Parâmetro1	Parâmetro2	Parâmetro3
Langmuir	$Q_m = 75.0940$	$b = 0.4521$	-----
Freundlinch	$F_f = 30.6607$	$N_f = 3.4860$	-----
Radke-Prausnitz	$K_r = 47.6808$	$Fr = 59.2099$	$N_r = 0.0766$

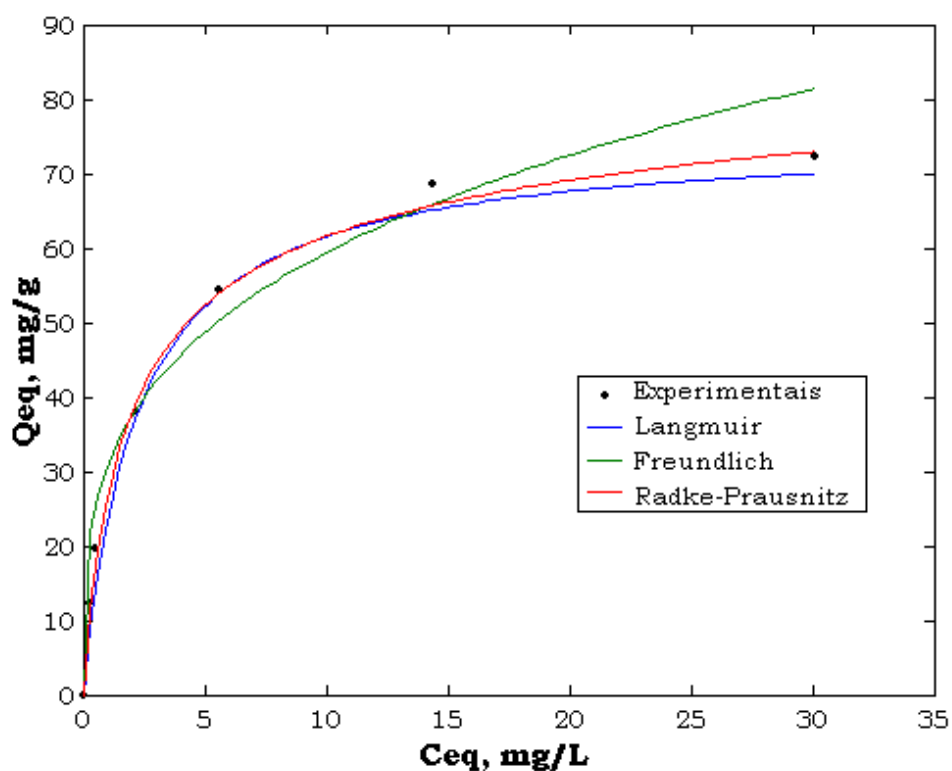


Figura 15. Isotermas de adsorção para pH básico com presença de agente químico, $T = 25^\circ\text{C}$ – Experimento 4.

De acordo com as Figuras 12, 13, 14 e 15, observa-se um comportamento desfavorável do modelo de Freundlich com relação aos dados experimentais, comparativamente aos outros dois modelos utilizados, Langmuir e Radke-Prausnitz. As isothermas de Langmuir e Radke-Prausnitz apresentam um bom ajuste para os dados experimentais obtidos. Neste trabalho, será utilizada a isoterma de Langmuir para representar as condições de equilíbrio do sistema.

A Figura 16 apresenta as isothermas de Langmuir do corante sobre carvão ativado, obtidas nas diferentes condições do efluente, em valores de pH neutro e básico.

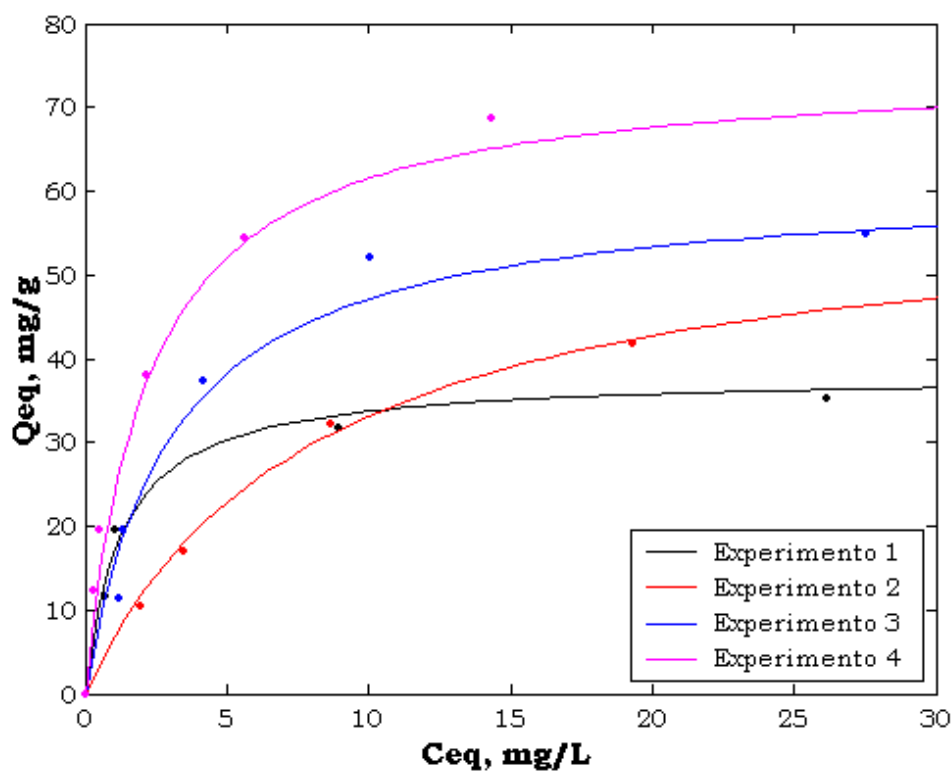


Figura 16. Isothermas de adsorção pelo modelo de Langmuir em diferentes condições do efluente.

Como pode-se observar na Figura, a adsorção em pH básico é mais eficiente para a remoção do corante em meio aquoso, sendo a adsorção em pH neutro menos eficiente.

Isto pode ser explicado pela presença de maior concentração de cátions H^+ em valores de pH neutro, comparativamente ao pH básico, os quais competem junto com o corante protonado pelos sítios carboxílicos e carbonílicos disponíveis na superfície do carvão. Estes íons H^+ ligados aos grupos que contém oxigênio dentro do carvão proporcionam sítios ideais para a formação de aglomerados adsorvidos de água por pontes de hidrogênio, diminuindo assim os sítios disponíveis para a adsorção do corante. Em pH básico, a desprotonação do corante acontece ($pK_a = 10.3$) e tem presença dominante de ânions OH^- . Aqui a competição por sítios negativos do corante é minimizada e apresenta adsorção por mecanismo de interações dispersivas/repulsivas (Aksu et al.,2001).

A presença de um agente químico (sal de Glauber) promove a adsorção de forma positiva quando comparada com os experimentos sem a presença do sal. A literatura reporta que os sais dissolvidos em meio aquoso podem ter influência na capacidade de adsorção de muitos orgânicos em carvão ativado (Arafat et al.,1999). Pode-se sugerir que os cátions do sal neutralizam a carga negativa na superfície do carvão, possibilitando que mais moléculas adsorvam, ou que os cátions atuam diretamente nos íons adsorbatos negativos, mediante dois mecanismos:

- a) Os cátions do sal podem se ligar com o adsorbato negativo, reduzindo a repulsão iônica, aumentando assim a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície;

- b) Pode ser que atuem como força protetora adjacente (devido às cargas positivas) entre as moléculas de adsorbato negativas.

5.3 Curvas de “Breakthrough”

As curvas de “Breakthrough” foram obtidas em colunas de vidro em escala laboratorial nas condições descritas nos Experimentos 3 e 4, que foram os que apresentaram a maior capacidade de adsorção como ilustram as isothermas de equilíbrio (Figura 16). Neste trabalho serão variadas as condições operacionais: vazão de alimentação, diâmetro das colunas e concentração de alimentação. Os resultados obtidos pela solução do modelo apresentado no Capítulo 3 são comparados com os dados experimentais obtidos.

a) Variação do diâmetro

Na Tabela 9 são apresentados os valores dos parâmetros experimentais e numéricos utilizados na simulação, para os diâmetros de coluna de 0.90 e 0.58 cm.

Tabela 9. Parâmetros experimentais e numéricos utilizados na simulação para as condições dos Experimentos 3 e 4, com diâmetro de coluna de 0.9 e 0.58 cm.

	Experimento 3		Experimento 4	
Porosidade (ε)	0.71	0.73	0.72	0.71
Vazão de alimentação, cm³/min	3.2		3.2	
Altura do leito, cm	26		26	
Diâmetro, cm	0.90	0.58	0.90	0.58
Coeficiente de dispersão axial, cm²/min	0.150	0.223	0.150	0.223
Coeficiente de transferência de massa, min⁻¹	0.026	0.032	0.021	0.035
Concentração inicial, mg/L	$200 \cdot 10^{-6}$		$200 \cdot 10^{-6}$	
Isoterma	Langmuir		Langmuir	
Volumes de controle	50		50	
Passo do tempo, seg	0.02		0.02	

A Figura 17 apresenta as curvas de “Breakthrough” obtidas para os diâmetros 0.9 cm e 0.58 cm; nos Experimentos 3 e 4.

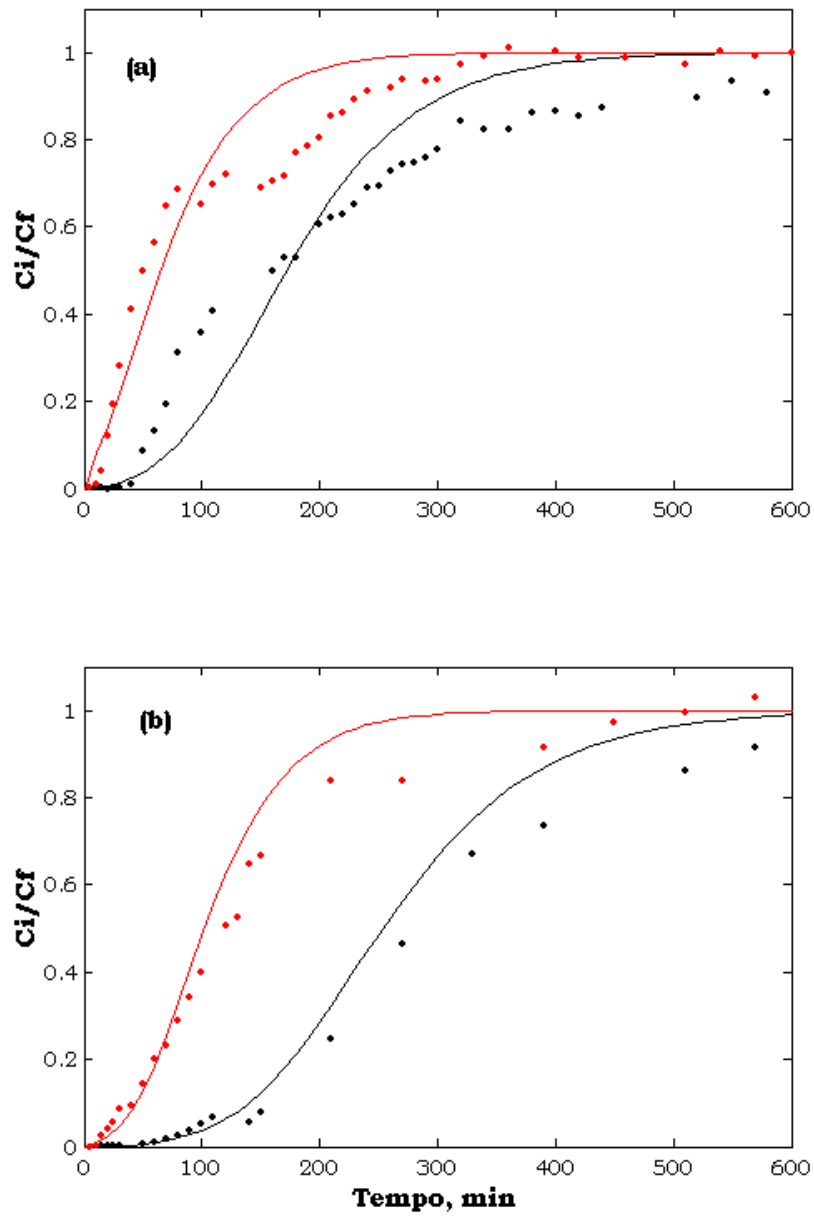


Figura 17. Curvas de “Breakthrough” para diferentes diâmetros de coluna. **(a)** Experimento 3. **(b)** Experimento 4. — Resultados numéricos $d=0.90$ cm, • Experimentais $d=0.90$ cm, — Resultados numéricos $d = 0.58$ cm, • Experimentais $d=0.58$ cm

Na Figura 17 observa-se que uma diminuição no diâmetro da coluna implica em uma saturação mais rápida do adsorvente. Isto pode ser explicado devido ao fato da coluna possuir uma menor quantidade de carvão no leito de adsorção, tendo portanto, uma menor capacidade de adsorção de corante. É importante salientar que a diminuição da área transversal aumenta a velocidade intersticial do fluido para uma vazão constante, influenciando indiretamente no coeficiente de transferência de massa.

b) Variação da vazão de alimentação

Na Tabela 10 e na Figura 18 são apresentados os valores dos parâmetros experimentais e numéricos utilizados na simulação, para vazões de alimentação de 3.2 e 6.0 cm³/min.

Tabela 10. Parâmetros experimentais e numéricos utilizados na simulação, para condições do Experimento 3, variando a vazão de alimentação.

	Experimento 3	
Porosidade (ε)	0.71	0.72
Vazão de alimentação, cm³/min	3.2	6.0
Altura do leito, cm	26	
Diâmetro, cm	0.90	
Coeficiente de dispersão axial, cm²/min	0.150	0.265
Coeficiente de transferência de massa, min⁻¹	0.026	0.045
Concentração inicial, mg/L	200 · 10 ⁻⁶	
Isoterma	Langmuir	
Volumes de controle	50	
Passo do tempo, seg	0.02	

A Figura 18 apresenta as curvas de “Breakthrough” obtidas experimental e numericamente, para as vazões de alimentação de 3.2 e 6.0 cm^3/min .

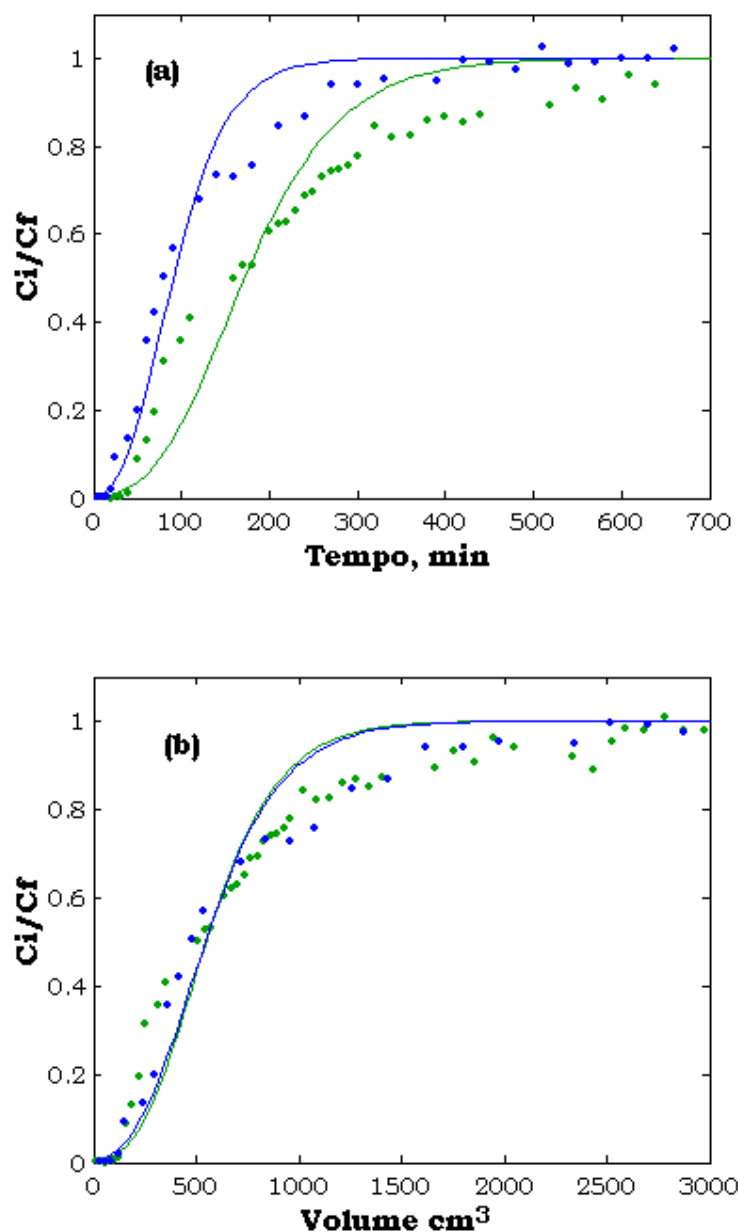


Figura 18. Curvas de “Breakthrough” para diferentes vazões de alimentação. **(a)** Tempo de operação do efluente. **(b)** Volume tratado do efluente. — Resultados numéricos $Q=6.0 \text{ cm}^3/\text{min}$, • Experimentais $Q=6.0 \text{ cm}^3/\text{min}$, — Resultados numéricos $Q=3.2 \text{ cm}^3/\text{min}$, • Experimentais $Q=3.2 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Analisando-se a Figura 18.a, observa-se que uma diminuição na vazão implica em menor volume de solução por unidade de tempo através da coluna, fornecendo portanto um maior tempo de operação. Verifica-se, na Figura 18.b, que a quantidade de efluente tratado permanece constante, sem uma modificação apreciável do comportamento da adsorção nas colunas.

c) Variação da concentração de corante na alimentação

Na Tabela 11 são apresentados os valores dos parâmetros experimentais e numéricos utilizados para a simulação, variando-se a concentração do corante na alimentação.

Tabela 11. Parâmetros experimentais e numéricos utilizados na simulação para as condições do Experimento 4, variando a concentração de corante na alimentação.

	Experimento 4	
Porosidade (ε)	0.72	0.73
Vazão de alimentação, cm³/min	3.2	
Altura do leito, cm	26	
Diâmetro, cm	0.90	
Coefficiente de dispersão axial, cm²/min	0.150	0.150
Coefficiente de transferência de massa, min⁻¹	0.021	0.039
Concentração inicial, mg/L	$200 \cdot 10^{-6}$	$50 \cdot 10^{-6}$
Isoterma	Langmuir	
Volumes de controle	50	
Passo do tempo, seg	0.02	

A Figura 19 apresenta as curvas de “Breakthrough” obtidas para diferentes concentrações de corante na alimentação.

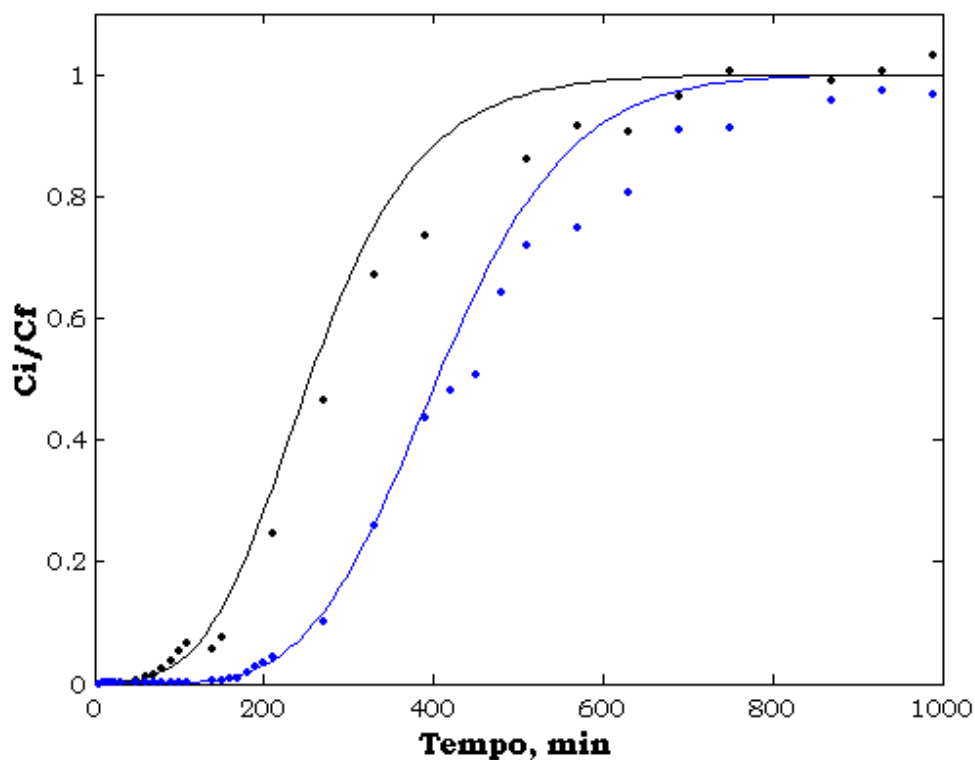


Figura 19. Curvas de “Breakthrough” para diferentes concentrações de corante na alimentação. Experimento 4. — Resultados numéricos $C_i = 50 \cdot 10^{-6} \text{ mg/L}$, • Experimentais $Q = C_i = 50 \cdot 10^{-6} \text{ mg/L}$, — Resultados numéricos $C_i = 200 \cdot 10^{-6} \text{ mg/L}$, • Experimentais $C_i = 200 \cdot 10^{-6} \text{ mg/L}$.

Na Figura 19 observa-se que uma diminuição de 75% da concentração de corante na corrente de alimentação, fornece um aumento do tempo de operação da coluna e um conseqüente deslocamento do “Breakpoint”.

d) Presença ou ausência de agente químico.

Na Tabela 12 são apresentados os valores dos parâmetros experimentais e numéricos utilizados para a simulação, considerando-se a presença ou ausência de agente químico.

Tabela 12. Parâmetros experimentais e numéricos utilizados na simulação para as condições dos Experimentos 3 e 4, com a presença ou ausência de agente químico.

	Experimento 3	Experimento 4
Porosidade (ε)	0.71	0.72
Vazão de alimentação, cm³/min	3.2	3.2
Altura do leito, cm	26	26
Diâmetro, cm	0.90	0.90
Coefficiente de dispersão axial, cm²/min	0.150	0.150
Coefficiente de transferência de massa, min⁻¹	0.026	0.021
Concentração inicial, mg/L	$200 \cdot 10^{-6}$	$200 \cdot 10^{-6}$
Isoterma	Langmuir	Langmuir
Volumes de controle	50	50
Passo do tempo, seg	0.02	0.02

A Figura 20 apresenta as curvas de “Breakthrough”, para as condições dos Experimentos 3 e 4, considerando-se a presença ou ausência de agente químico.

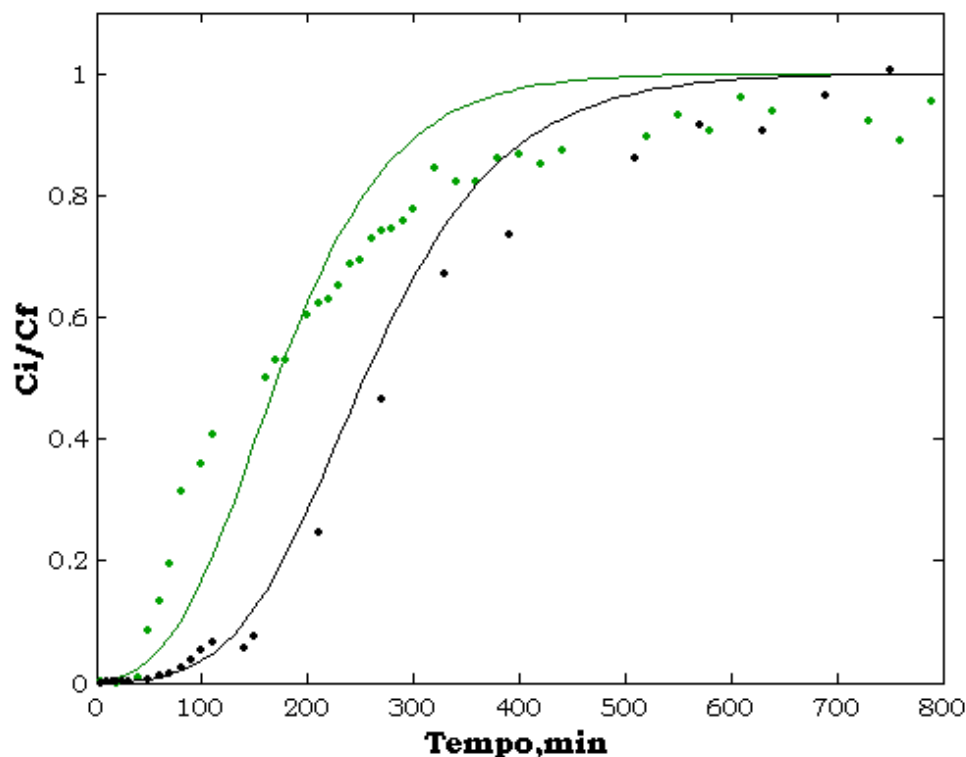


Figura 20. Curvas de “Breakthrough”, para presença ou ausência de agente químico. Experimento 3: — Resultados numéricos, ● Experimentais, Experimento 4: — Resultados numéricos, ● Experimentais.

Analisando-se a Figura 20, pode se concluir que a presença do sal no efluente favorece a adsorção do corante, o que corrobora o comportamento descrito na literatura e obtido nas isotermas de adsorção apresentadas no item 5.2. Na presença do sal, Experimento 4, a coluna de adsorção pode ser utilizada para tratar uma maior quantidade de efluente.

Comparando-se os dados experimentais das curvas de “Breakthrough” com os dados obtidos numericamente nas Figuras 17, 18, 19 e 20, observa-se uma boa concordância, obtendo-se um erro máximo em todos os casos,

para as diferentes condições estudadas, inferior a 18 % com relação à concentração do efluente alimentado nas colunas.

Usualmente é necessário parar a operação do adsorvedor quando a concentração do efluente na saída atinge um valor permissível, o qual, de forma geral, pelas leis ambientais, regulamentações de segurança e/ou parâmetros mínimos para reuso ou reutilização de águas, não ultrapassa 5% da concentração do efluente alimentado (Chern, 2002).

O presente estudo permitiu avaliar a influência do pH, presença ou ausência de agente químico, diâmetro da coluna, vazão e concentração de alimentação, no processo de adsorção de corantes de efluente têxteis.

A modelagem fenomenológica adotada no presente trabalho permitiu o desenvolvimento de um algoritmo numérico, cujos resultados representam, de maneira satisfatória, o comportamento do processo de adsorção nas colunas de leito fixo estudadas.

Desta forma, é possível prever as melhores condições de operação do processo de adsorção em colunas, para remoção de corantes, na presença de auxiliares, de diferentes correntes líquidas resultantes das etapas intermediárias do processo de tingimento.

A remoção de corantes de correntes líquidas em etapas intermediárias do processo de acabamento permite o reuso destas correntes em etapas que requerem concentrações de corantes iguais ou inferiores à tratada, minimizando a quantidade de efluente final a ser tratado na estação de tratamento de efluentes da indústria têxtil.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizado o estudo do processo de adsorção do corante verde malaquita em colunas de leito fixo em escala laboratorial e os efeitos das variáveis operacionais do sistema e características do efluente foram analisados sob uma abordagem experimental e numérica.

Os dados obtidos nos ensaios de equilíbrio nas 4 condições experimentais estudadas foram ajustados com os modelos de Langmuir, Radke-Prausnitz e Freundlich. Os dois primeiros modelos apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais. O modelo de Langmuir é utilizado no algoritmo numérico.

As isotermas de equilíbrio indicam que o meio básico favorece a adsorção do corante em relação ao pH neutro, com ou sem a presença de sulfato de sódio.

A avaliação do comportamento da adsorção em colunas de leito fixo foi efetuada mediante o levantamento das curvas de “Breakthrough” para as colunas. Em pH básico, ocorre um aumento no tempo de operação do adsorvedor, comparativamente ao pH neutro.

A presença de sal no efluente favorece a remoção de corante, aumentando o tempo de operação do adsorvedor para valores constantes de

diâmetro de coluna, vazão de alimentação e concentração de corante no efluente alimentado.

Um aumento no diâmetro das colunas fornece um maior tempo de operação do sistema de adsorção, permitindo um maior volume de efluente a ser tratado.

O incremento da vazão de alimentação diminui o tempo de operação do adsorvedor; porém a quantidade total de efluente a ser tratado em uma coluna permanece constante.

Uma diminuição da concentração do efluente alimentado na coluna permite um maior tempo de operação do sistema de adsorção e um conseqüente deslocamento do “Breakpoint”.

Através da solução do algoritmo computacional, foi possível prever adequadamente os valores experimentais das curvas de “Breakthrough” nas faixas normais de operação do adsorvedor.

Para todos os casos estudados, o erro máximo obtido nas curvas de “Breakthrough”, comparativamente aos dados experimentais obtidos, é inferior a 18%

A utilização de funções de interpolação mais complexas na discretização do modelo matemático, visando minimizar os erros numéricos obtidos neste trabalho, é recomendada.

Sugere-se estender o presente estudo para outras classes de corantes, como reativos, diretos, ácidos, etc. Sugere-se, ainda, estudar a influência de outros auxiliares, como dispersantes, detergentes, oxidantes, entre outros, no processo de adsorção de corantes têxteis.

Finalmente, sugere-se o estudo de modelos mais complexos para descrever o processo de transferência de massa no interior das partículas sólidas, incluindo a difusão interna.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. *Textile dyeing processes*, 1998. Disponível em: <http://www.mst.dk/project/NyViden/1999/02120000.htm>>

AKSU, Z.; YENER, J. *A comparative adsorption/biosorption study mono-chlorinated phenols onto various sorbents*. *Waste Management*, vol. 21, p.695-702, 2001.

ARAFAT, Hassan A. Franz, Marcus, Pinto, Neville G. *Effect of Salt on the Mechanism of Adsorption of Aromatics on Activated Carbon*. *Langmuir*, vol. 1 , p. 5997-6003, 1999.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E.M.M. *Manual de Engenharia Têxtil*, V.2. Fundação Calouste Gulbenkian, 1984.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHEMANN, D.W. *Heterogeneous photocatalytic Treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalytics*. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.26, p.193-206, 2000.

BANAT, J.M.; NIGAM, P.; SINGH, D; MARCHANT, R. *Microbial decolorization of textile – dye- containing effluents: a review*. *Bioresour, Technol*, vol. 58, p. 217-227, 1996.

BAUGHMAN, G.; PERENICH, T.A. *Fate of dyes in aqueous systems: Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds*. *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 7, p. 183-199, 1988

BRETSCHNEIDER; BORIS; KURFURST; JIRI. *Air Pollution control technology* Amsterdam: Elseiver, 1987. p. 296.

CALGON CARBON. *Respostas a perguntas freqüentes*. 2000. Apresenta informação técnica sobre carvão ativado. Disponível em: http://www.calgoncarbon.com/faq/FAQS_new.htm

CIARDELLI, G.; RANIERI, N. *The treatment and Reuse of Wasterwater in the Textile Industry By Means of Ozonation and Eletrofloculation*. Wat. Res, vol. 35, n 2, p. 567-572, 2000.

CHANG, C.H.; SAVAGE, D.H.; LONGO, J.M. *Carbon – Sulfur Surface Compounds – Novel Regenerable Adsorbents for the Removal of Aromatics Aqueous Solutions*. J. Coll. Interface Sci., vol. 79, n. 1, p.178-191. 1981.

CHERN, J-M.; CHIEN, Y-W. *Adsorption of Nitrophenol onto Activated Carbon: Isotherms and Breakthrough Curves*. Wat. Res, vol 36, p.647-655, 2002.

CUNHA, R.T.; PEREIRA Jr.; N.; ANDRADE, C.M.M.C. *Aplicação de Enzimas em Processos Industriais Têxteis*. XIX CNTT e 6^a. Fenatêxtil, p. 40-50, 2000.

DHALE, A. D.; MAHAJANI, V. *Reactive dye house wastewater treatment. Use of hybrid technology: membrane, sonication followed by wet oxidation*. Ind. Eng. Chem. Res., vol.38, p. 2058-2064, 1999.

DEPARTAMENT OF THE ARMY. U.S. ARMY CORPS OF ENGINEERS. *Guia de desenhos de plantas de colunas de adsorção*. nº 1110-1-2. Disponível em: <http://www.usace.army.mi//inet/usace-docs/desing-guides/dg1110-1-2/toc.pdf>.>

FREITAS de, K.R. *Caracterização e reuso de Efluentes do Processo de Beneficiamento da Indústria Têxtil*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

GLUECKAUF, E; COATES, J. J. *Theory of chromatography. Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation*. J. Chem. Soc, p.1315, 1947.

GUELLI ULSON de SOUZA, S.M.A. *Um esquema numérico utilizando variáveis co-localizadas com função de interpolação completa para a solução de problemas de escoamentos de fluidos*. Tese de Doutorado, UFSC-Florianópolis, 1992.

JÖDICKE, G.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, R. *Wasterwater reuse: a new approach to screen for designs with minimal total costs*. Computers and Chemical Engineering , vol. 25 , p. 203-215,2001.

JUANG, R.S.; TSENG, R.L.; WU, F.C.; LIN, S.J. *Use of Chitin and Chitosan in lobster Shell Wasters for colour removal from aqueous solutions*. J. Environ. Sci. Health A, vol. 31, p. 325-338, 1996.

KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI M.; SLORTI GIUSEPPE AND MORBIDELLI M. *Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements*. Computers Chem. Eng., vol. 21, n. 6, p. 641- 660, 1997.

KOUYOUMDJIEV, M.S. *Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon*. Thesis of doctor at the Eindhoven University of technology, December 1992.

MALISKA, C. R. *Transferência de calor e Mecânica dos Fluidos Computacional - Fundamentos e coordenadas generalizadas*. Rio de Janeiro, c1995.

MIRSHRA, G.; TRIPATHY, M. *A critical review of the treatment for decoulourization of Textile Effluent*. Colourage, October, 1993.

NEAMTU, M.; SIMICICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. *Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation*. Dyes and Pigments, 2002.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT I.M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. *Physical removal of textile dyes from effluent and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues*. Bioresource Technology, vol. 72, p. 219-229, 2000.

PERES, C. S.;ABRAHÃO, A. J. *Características e sistemas de águas residuais das indústrias têxteis. Uma primeira abordagem*. Química Têxtil, p.22-39, 1998.

RAITHBY, G.D. *Prediction of dispersion by surface discharge*. Basin investigation and modeling section, Canada Centre for Inland waters, Burlington, Ontario, Canada, 1976.

RITTMANN, B.E. *Comparative performace of biofilm reactor types*. biotechnology and bioengineering , vol. 24, p.1341-1370, 1982.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIZAM, P. *Remediation of Dyes in textile effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a proposed alternative*. Bioresource Technology, vol. 77, p. 247-255, 2000.

RUTHEVEN, D.M.; CHING, C.B. *Counter-Current and Simulated Counter – Current Adsorption Separation Processes*. Chem.Eng.Sci., vol. 44, p. 1011-1038), 1989

RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley – Interscience Publication, New York :1984.

SILVA, Eduardo Alberto Borges da; SOUZA, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de. *Modelagem e simulação numérica de uma unidade de leito móvel simulado* /. Florianópolis, 2000. 123f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina

SOARES, J.L. *Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

WILLMOTT, N.; GUTHRIE, J.; NELSON, G. *The biotechnology approach to colour removal from textile effluent*. 1998. J.S DC. vol. 114, p. 38-41.

WILSON, D. *Dyes and dyeing glossary*, versão 2.0.0. Cadvision.com.2001. Apresenta um dicionário de termos para materiais e processos da indústria têxtil. Disponível em: <http://list.emich.Edu/~dyes/pdfs//dyeglossary.PDF>>.